THESES

présentées à

LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

pour l'obtention du titre

de DOCTEUR de l'UNIVERSITE de PARIS

(mention Sciences)

par

Gérard LETERTRE

1ère THÈSE: SUR DES γ PYRANNES ET DES DIENONES OBTENUS PAR REDUCTION DE SELS DE PYRYLIUM TETRA-ARYLES

2ème THÈSE: PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 Avril 1970 devant la Commission d'Examen

M. J. RIGAUDY, Président

M. J.J. BASSELIER, Examinateurs

M. P. DIZABO,

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551515_0023

THESES

présentées à

LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

pour l'obtention du titre

de DOCTEUR de l'UNIVERSITE de PARIS

(mention Sciences)

par

Gérard LETERTRE

1ère THÈSE: SUR DES γ PYRANNES ET DES DIENONES OBTENUS PAR REDUCTION DE SELS DE PYRYLIUM TETRA-ARYLES

2ème THÈSE: PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le devant la Commission d'Examen

M. J. RIGAUDY, Président

M. J.J. BASSELIER, Examinateurs

M. P. DIZABO,

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A Monsieur le Professeur Jean Jacques BASSELIER

En témoignage de ma profonde reconnaissance.

A mes Parents,

A ma femme,

En témoignage de ma très vive affection.

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de Chimie Organique de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de Paris, sous la haute direction de Monsieur le Professeur J. RIGAUDY.

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de toute ma reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de ses avis éclairés ainsi que de la bienveillance dont il a toujours fait preuve à mon égard.

Je tiens à exprimer tout spécialement ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur J.J. BASSELIER qui a personnellement dirigé mes recherches. C'est grâce à son amitié et à ses encouragements constants que j'ai pu mener à bien ce travail.

Il m'est agréable aussi d'adresser mes sincères remerciements à Madame BADOZ-LAMBLING, Directeur de Recherches au C.N.R.S., dont les judicieux conseils m'ont toujours été profitables.

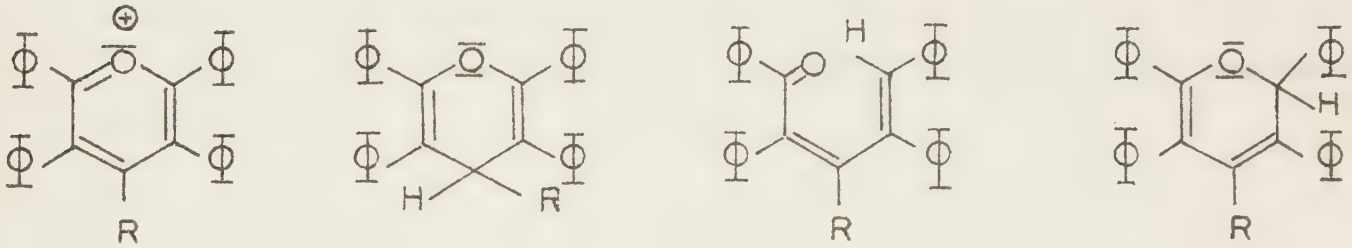
J'adresse également mes remerciements à Monsieur le Professeur P. DIZABO, qui a bien voulu siéger à ce jury.

Enfin, je ne saurais oublier la sympathie que j'ai rencontrée auprès de mes camarades et amis des Laboratoires de Chimie Organique et de Chimie Analytique, ni l'aide effective que certains d'entre eux m'ont prêtée. Je les en remercie bien sincèrement.

INTRODUCTION

La première partie de cet exposé, est consacrée à l'étude de la réduction par voie chimique et électrochimique des sels de pyrylium arylés 1, diversement substitués en γ (1a, R = H, 1b, R = CH_3 et 1c, R = C_6H_5).

Lorsque les sels de pyrylium 1 sont soumis à l'action des hydrures, nous observons la formation, d'une part, des γ pyrannes 2, d'autre part, des diénones 3. On peut admettre que la formation des composés 2 et 3, résulte schématiquement de l'attaque des ions hydrures, sur les sommets α et γ du cycle pyrylium. En fait, l'attaque sur le sommet α devrait conduire aux α pyrannes 4. Mais, dans les conditions où nous opérons, ceux-ci ne sont pas isolables et se réarrangent spontanément en les diénones correspondantes 3.



1 2 3 4

$\phi = -C_6H_5$

a, R = H
b, R = CH_3
c, R = C_6H_5

Nous avons noté, par ailleurs, que les proportions relatives

selon lesquelles sont obtenus le γ pyranne et la diénone, varient avec la nature du substituant R, fixé sur le sommet γ du cycle pyrylium.

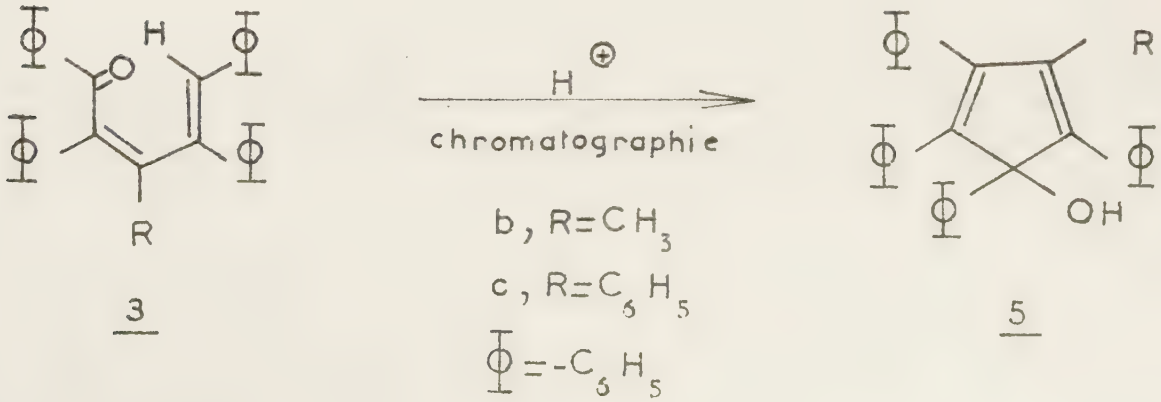
Lorsque le substituant est un hydrogène, cas de 1a, on observe la formation presque exclusive du γ pyranne 2a, qui résulte d'une attaque de l'ion hydrure sur le sommet γ stériquement dégagé.

Pour R = CH_3, cas de 1b, se forment simultanément le γ pyranne 2b et la diénone 3b. Ceci indique une attaque des ions hydrures, à la fois sur le sommet α et sur le sommet γ .

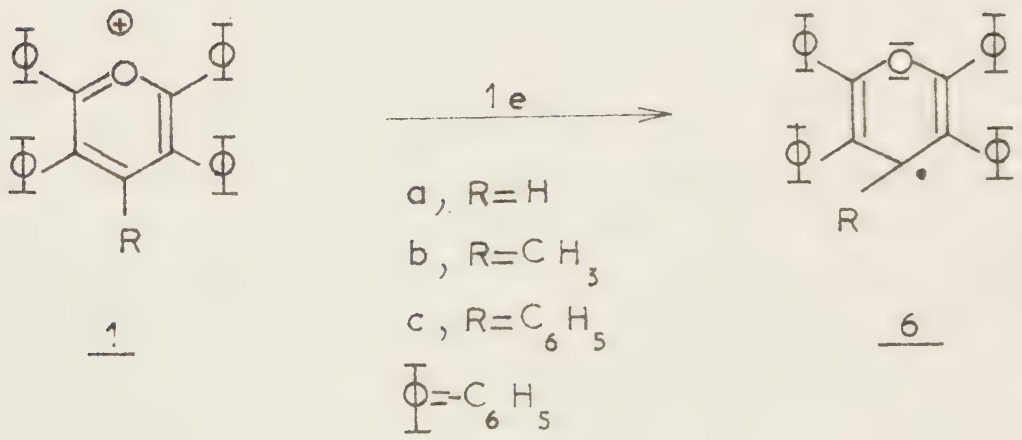
Enfin, pour R = C_6H_5 est obtenue de manière prépondérante, la diénone 3c. Dans ce cas, l'attaque des ions hydrures s'effectue principalement sur le sommet α , du fait de l'encombrement appréciable introduit par la présence d'un phényle sur le sommet γ .

Au cours de l'étude des propriétés des diénones 3, nous avons mis en évidence un réarrangement acide, qui n'avait pas été signalé pour ce type de composés.

En effet, les diénones 3b et 3c, manifestent la particularité de s'isomériser très facilement sous l'action des acides ou par simple chromatographie, en les cyclopentadiénols correspondants 5b et 5c.

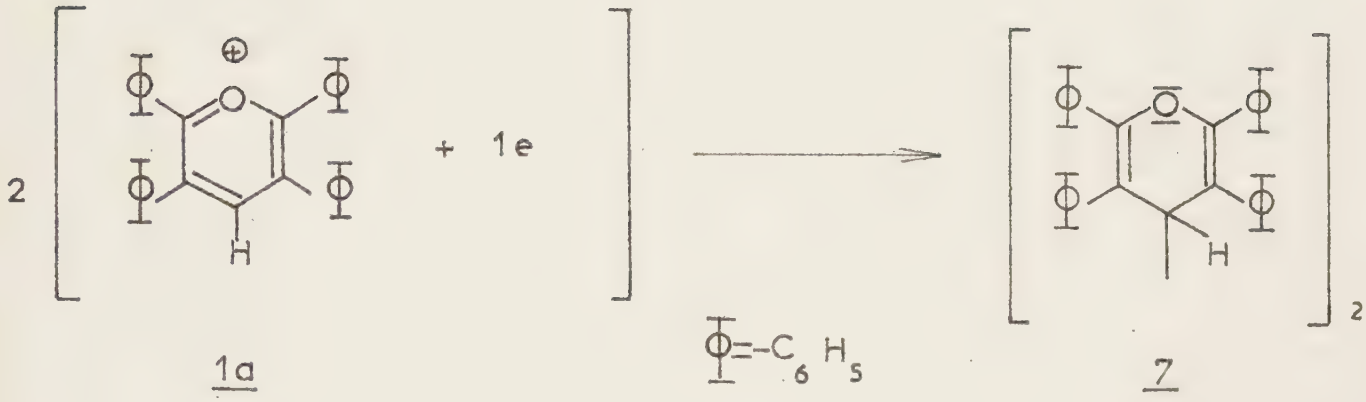


La réduction électrochimique des sels de pyrylium 1a, 1b et 1c, a été réalisée à l'aide d'une électrode de platine tournante, au sein de l'acétonitrile, sous azote. Dans ces conditions, l'analyse des courbes voltampérométriques, associée à des mesures de coulométrie, montre qu'il s'agit d'une réduction à un électron, selon un processus d'échange rapide. On observe que le radical libre, formé intermédiairement, évolue différemment suivant la nature du reste R fixé en γ du cycle pyrylium.

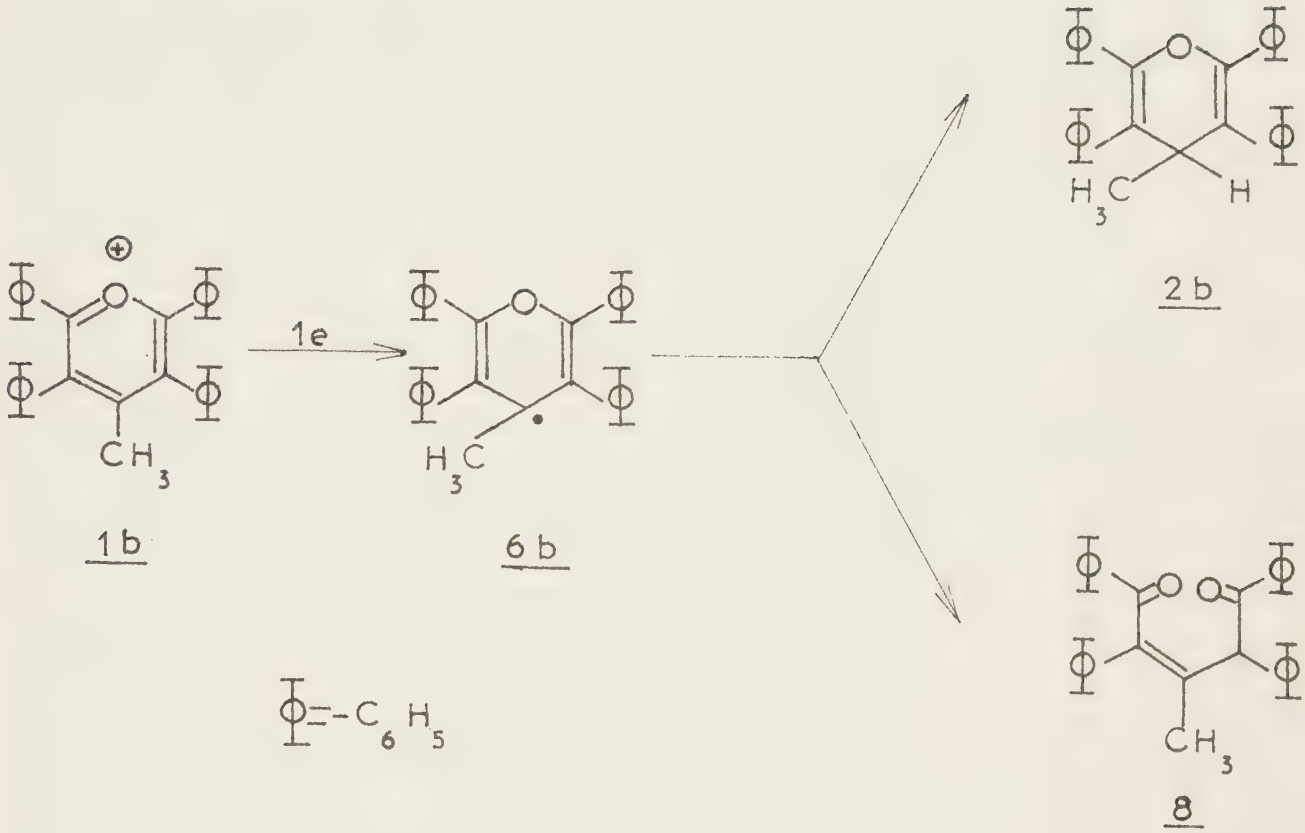


1 6

C'est ainsi que pour R = H, après électrolyse à potentiel contrôlé, on isole le dimère 7 qui provient vraisemblablement de la dimérisation du radical 6a.



Pour R = CH_3, la réaction suit un cours différent. Dans ce cas, on isole le γ pyranne 2b et la pentène dione 8. La formation de ces deux composés, peut s'expliquer, si l'on admet une dismutation, du radical libre 6b, d'une part, en une espèce plus réduite que 6b : le γ pyranne 2b (réduction à deux électrons), d'autre part, en un composé plus oxydé et de même degré d'oxydation que le sel de pyrylium 1b, à savoir : la pentènedione 8.

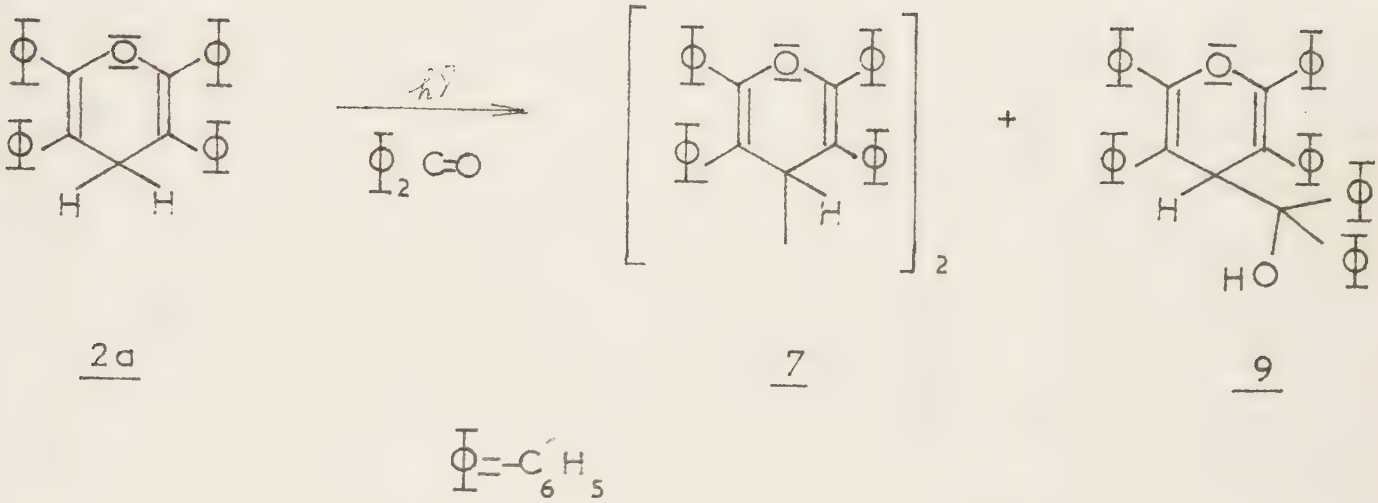


Lorsque R = C_6H_5, le radical intermédiaire est beaucoup plus stable, comme l'indique l'apparition d'une coloration intense au cours de l'électrolyse à potentiel contrôlé. L'existence du radical 6c, comme espèce primaire de la réaction a été confirmée par des mesures de R.P.E. Néanmoins, stable sous azote, ce radical évolue rapidement, d'une manière complexe, dès qu'il est au contact de l'air.

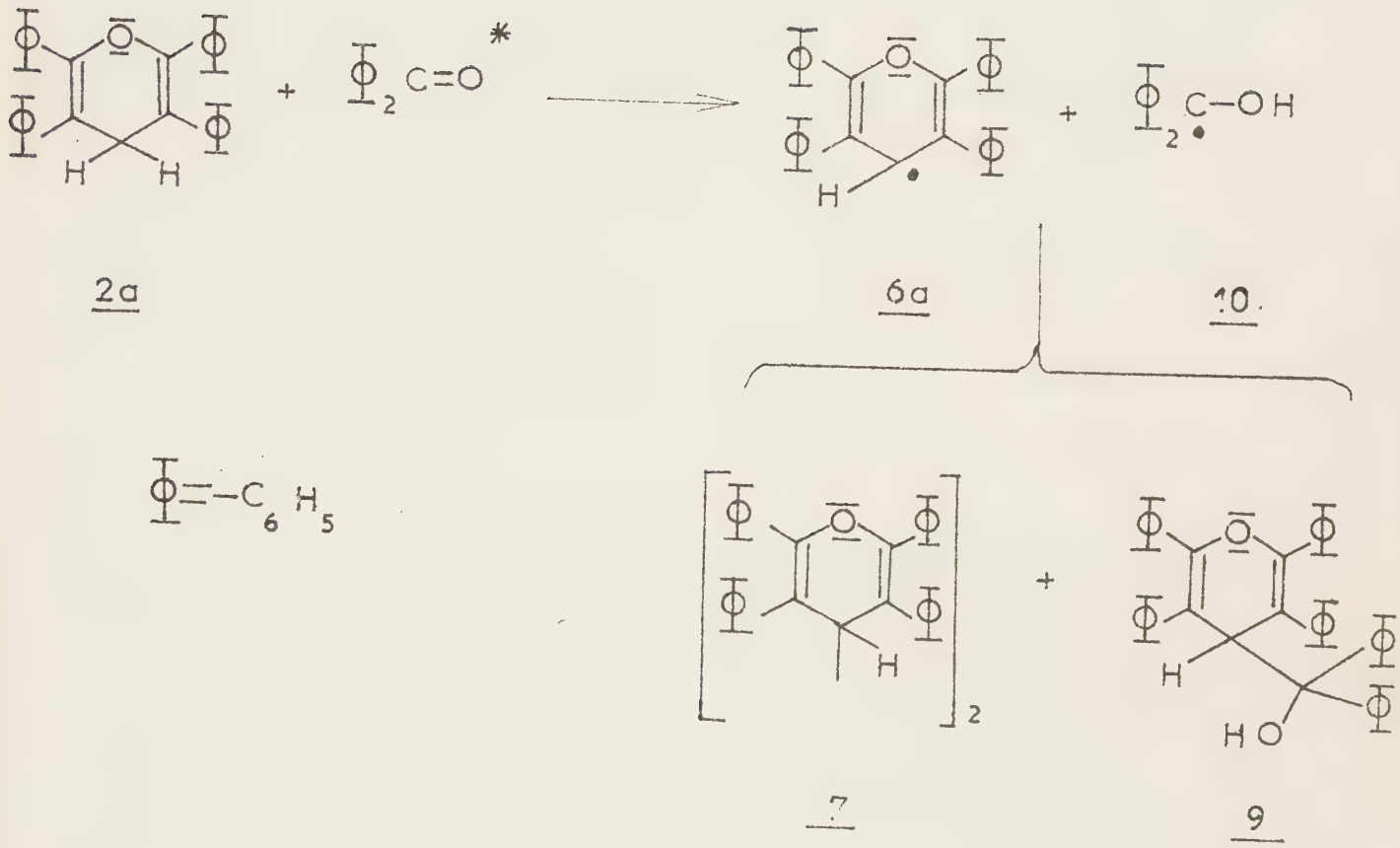
Nous avons mis à profit le fait que le γ pyranne tétraphénylé 2a et la diénone pentaphénylée 3c sont d'accès relativement facile pour en étudier le comportement photochimique.

L'irradiation directe du γ pyranne 2a, ne conduit qu'à la formation d'un mélange complexe. Cependant, par irradiation sensibilisée à la benzophénone, dans des conditions telles que

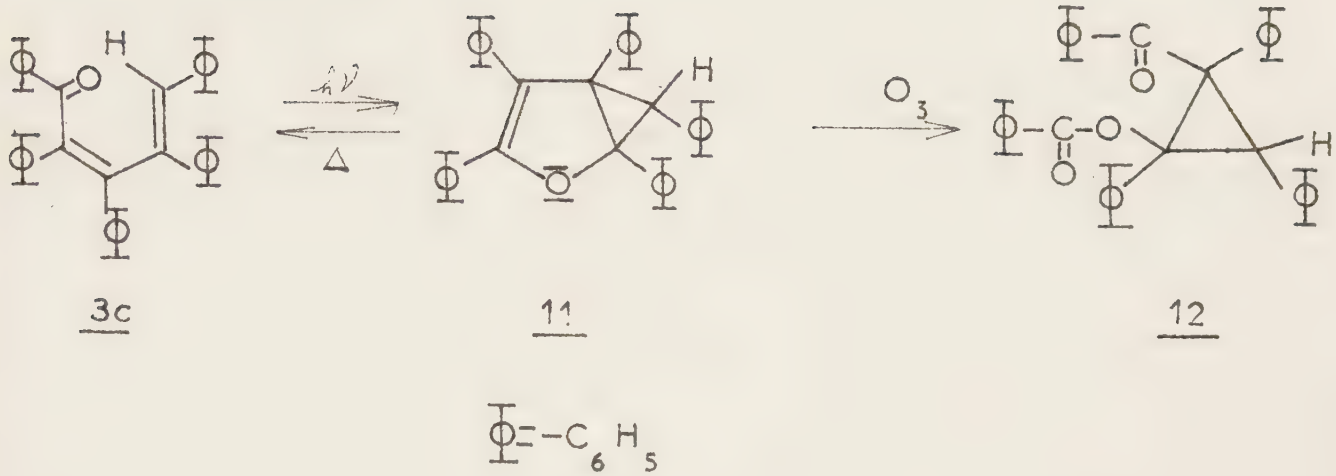
le γ pyranne 2a lui-même ne soit pas irradié, on isole le dimère 7 (déjà obtenu par voie électrochimique) et le carbinol 9.



Pour expliquer ce résultat, on peut admettre que la benzophénone excitée arrache un atome d'hydrogène au γ pyranne 2a, pour conduire à un radical intermédiaire 6a. Celui-ci peut alors évoluer, soit, vers le composé 7 par dimérisation, soit, vers le carbinol 9, par fixation du radical 10.

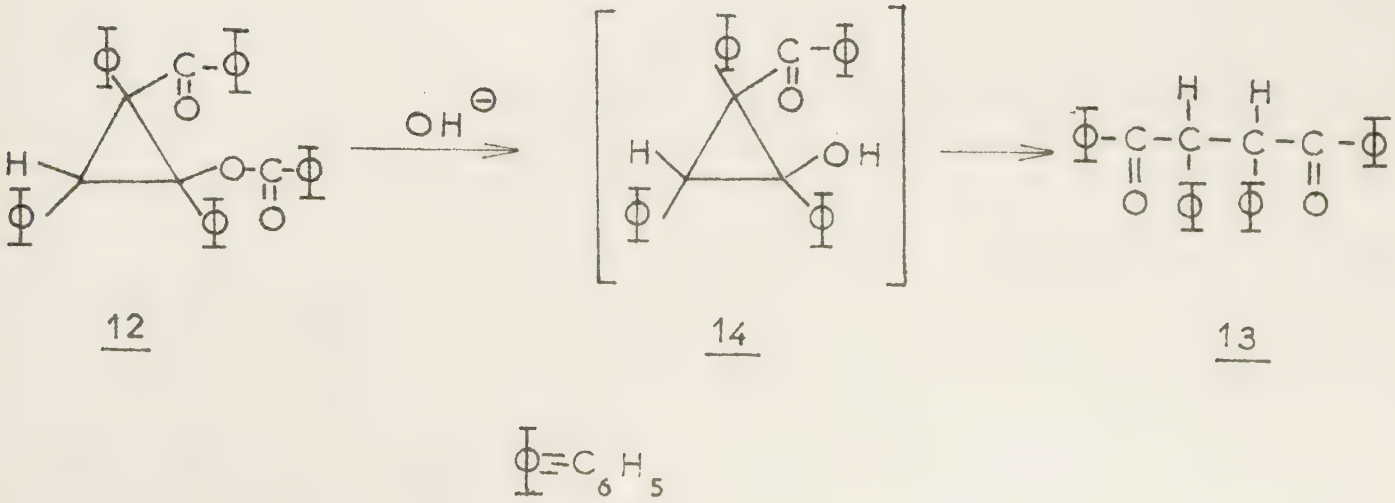


C'est l'irradiation directe, en solution benzénique et sous atmosphère d'azote de la diénone 3c, qui fournit les résultats les plus marquants. Dans ces conditions, la diénone 3c conduit à un isomère de valence nouveau, auquel nous avons attribué la structure bicyclique 11. Ce composé, sous l'action de la chaleur, s'isomérise en la diénone 3c. Une oxydation sélective de la double liaison réalisée par l'ozone, permet d'isoler le benzoate du benzoylcyclopropane 12.



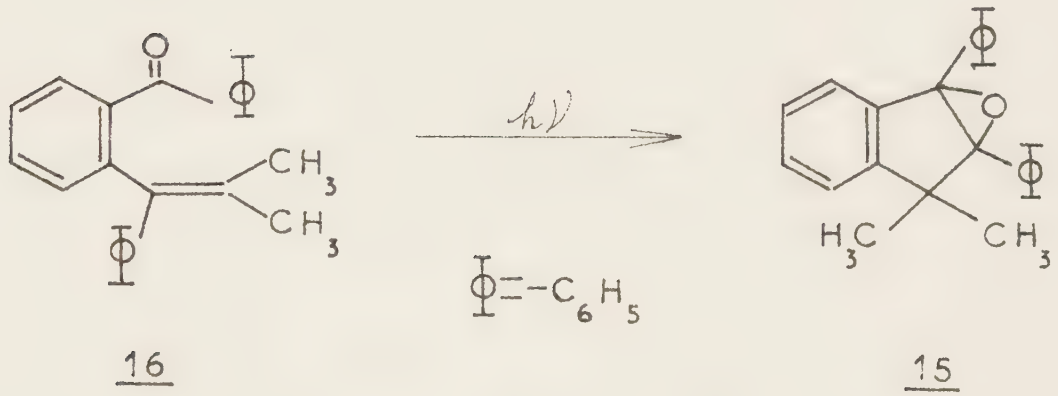
Le composé cyclopropanique 12, qui n'était pas connu, présente la particularité de se transformer sous l'action de la chaleur, en tétraphénylfuranne et en acide benzoïque.

Enfin, soumis à l'action de la potasse méthylique, le composé 12 s'hydrolyse en le didésyle 13. Celui-ci résulte de la rétroaldolisation du cyclopropanol intermédiaire 14, qui n'est pas isolé, selon un mécanisme comparable à celui déjà invoqué par Sorm (1), lors de l'hydrolyse de l'acétoxy-1 acétyl-2 cyclopropane.



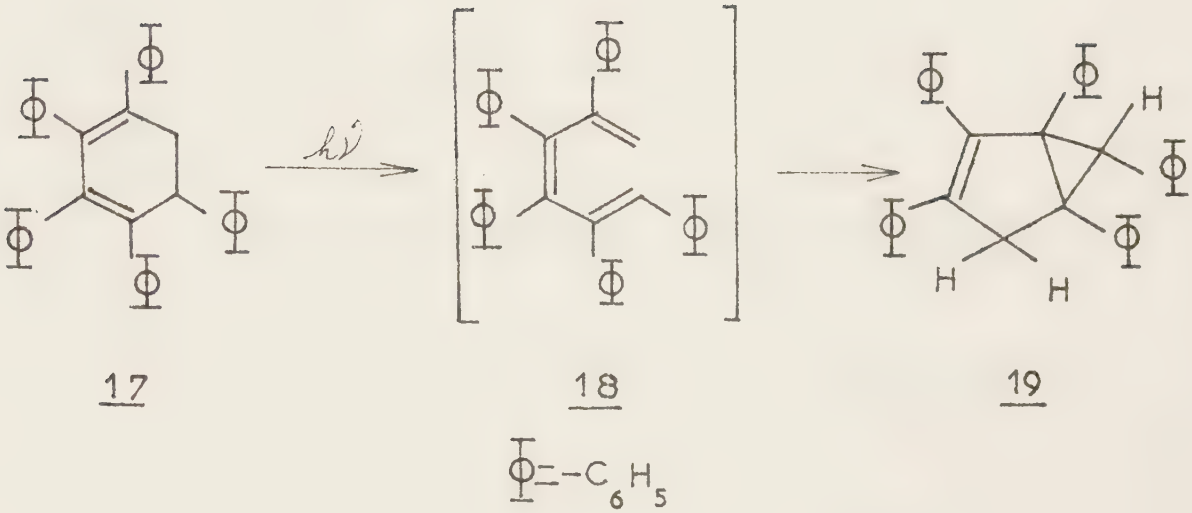
La formation d'un composé bicyclique, tel que 11, par irradiation de la diénone 3c, résulte d'un réarrangement photochimique d'un type nouveau chez les diénones.

On peut néanmoins signaler que l'intervention d'un intermédiaire bicyclique analogue au composé 11, avait déjà été postulée par Huffman (2) pour expliquer l'obtention de l'oxiranne 15, lors de l'irradiation de l'o-vinylbenzophénone 16.



La photoisomérisation de la diénone 3c en le composé bicyclique 11, pourrait sans doute être rapprochée du réarrangement photochimique observé chez les triènes (3).

On peut citer, à ce propos, que le bicyclohéxène 17 est obtenu par irradiation du cyclohexadiène-1,3 18, par l'intermédiaire de l'hexatriène 19, non isolé dans les conditions où opère l'auteur (4).



BIBLIOGRAPHIE

(1) - J. NOVACK, J. RATUSKY, V. ŠNEBERG, F. ŠORM
Chem. Listy, 51, 479 (1957).

(2) - K.R. HUFFMAN, E.F. ULMAN.
J. Am. chem. Soc., 89, 5629 (1967).

(3) - Preparative organic photochemistry - A. SCHÖNBERG p. 16.

(4) - R. EVANEGA, W. BERGMANN, J. ENGLISH Jr.
J. org. chem., 27, 13 (1962).

L'exposé est divisé en quatre chapitres :

CHAPITRE I :

Réduction chimique de sels de pyrylium.

CHAPITRE II :

Réduction électrochimique de sels de pyrylium.

CHAPITRE III :

Irradiation du tétraphényl-2,3,5,6 γ pyranne.

CHAPITRE IV :

Irradiation de la pentaphénylpentadiénone.

CHAPITRE I

INTRODUCTION.

Le cycle pyrylium peut être représenté schématiquement, comme un hybride de résonance, entre une structure oxonium 1b et trois structures carbonium 1a, 1c , 1d.

La participation de ces dernières structures, explique bien la réactivité du cycle pyrylium vis-à-vis de la plupart des agents nucléophiles (1), dont les réactions sont schématisées sur la figure 1.

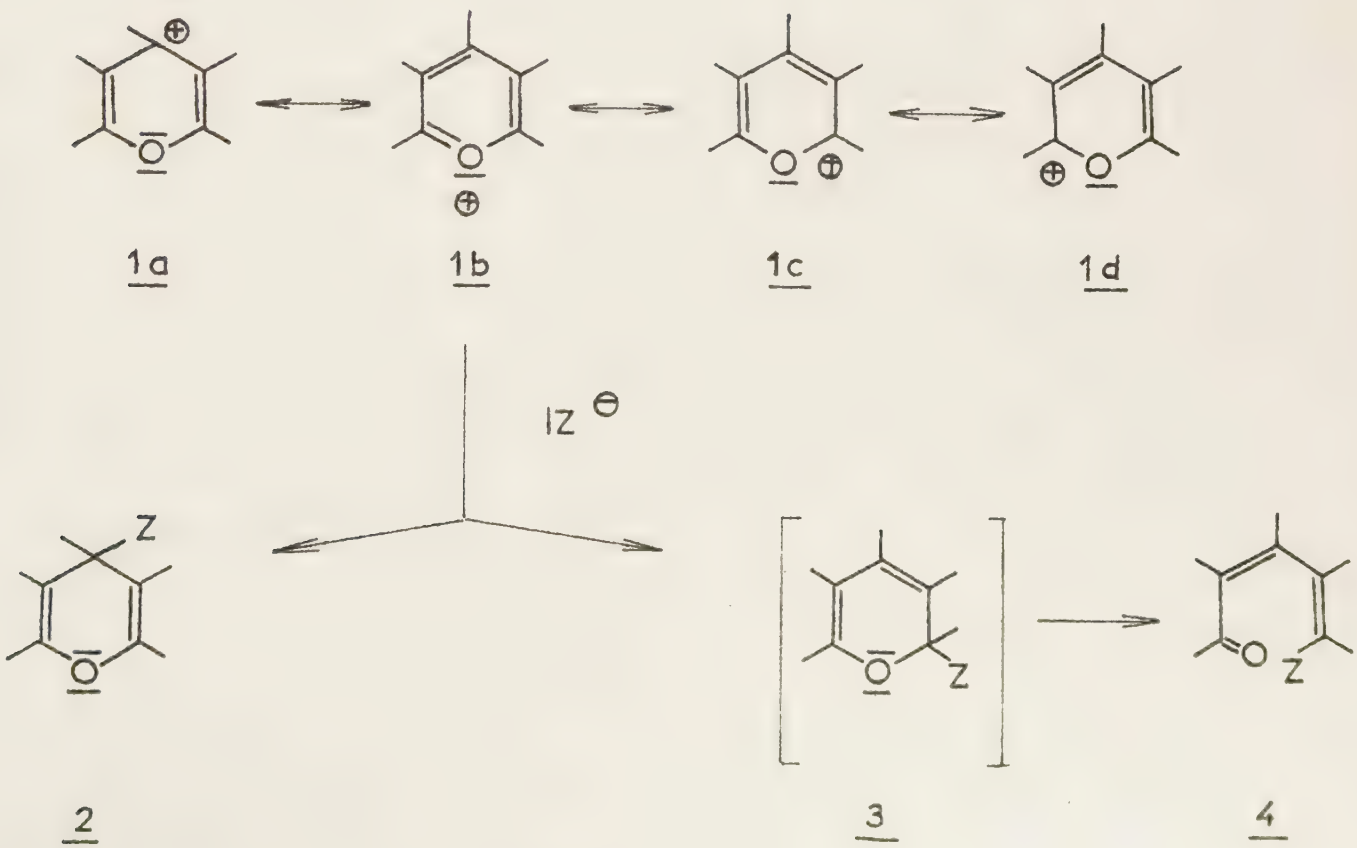


figure 1

Quand il n'y a pas de substituants alcoyles en γ , par action des alcalis, est seule observée la formation de cétoénols 4 (Z = OH) ou des ènediones tautomères 5, qui résultent d'une attaque sur les sommets α du cycle pyrylium par l'ion hydroxyle, suivie d'ouverture (2).

4 5

Toutefois, lorsque le cycle pyrylium est substitué en par un reste méthyle, l'action des bases suit un cours différent. Dans ce cas, le caractère acide marqué des protons du méthyle , rend possible l'attaque par les bases de l'un d'entre eux, selon le schéma de la figure 2, pour conduire aux méthylènes pyrannes 6 correspondants (2).

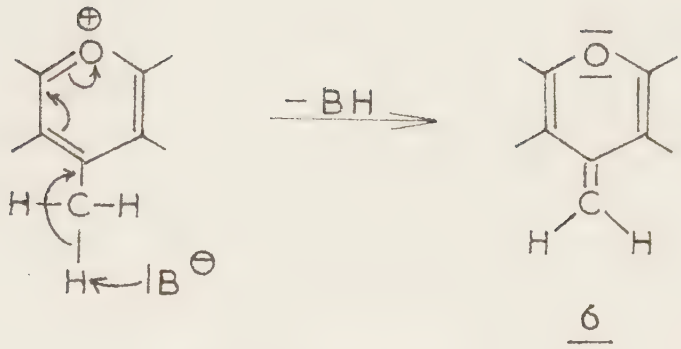


figure 2

L'attaque des organomagnésiens sur le cycle pyrylium s'effectue généralement sur les deux sommets α et γ (3), conduisant respectivement aux γ pyrannes 2 (Z = R) et aux α pyrannes 3 (Z = R), ceux-ci pouvant, dans certains cas, s'isomériser en les diénones 4. La formation de ces cétones, résulte vraisemblablement du réarrangement (3) avec ouverture du tautomère de valence cyclique 3, selon le schéma de la figure 1.

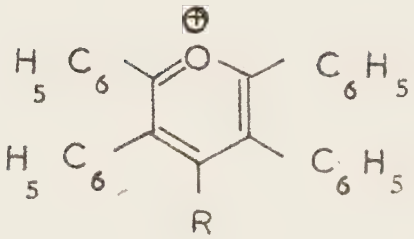
Parmi les différentes réactions des nucléophiles, BALABAN a étudié l'action des hydrures sur des pyrylium alcoylés (4). Dans ce cas, seuls les γ pyrannes 2 (Z = H) et les diénones 4 (Z = H) ont été isolés. L'existence des α pyrannes 3 intermédiaires, a été invoquée pour expliquer la formation de ces derniers composés.

Ces réductions par les hydrures effectuées sur les sels de pyrylium alcoylés, ont amené BALABAN à observer l'influence de l'effet inductif et stérique des substituants alcoylés, fixés en α ou γ, sur l'orientation de la réduction.

Selon BALABAN, la localisation de la charge positive est favorisée sur le sommet considéré, d'une part, par l'accroissement de volume, d'autre part, par l'effet inductif des substi-

tuants alcoylés. La présence sur le cycle pyrylium de substituants volumineux, à effet inductif intense, tels que les phényles, apparaissait susceptible de stabiliser les espèces transitoires. Dans cette optique, nous avons choisi d'étudier l'action des hydrures sur les pyrylium arylés 7, qui ne différaient entre eux que par la nature du reste R. (a, R = H - b , R = CH_3 - c , R = C_6H_5)

a , R = H
b , R = CH_3
c , R = C_6H_5



$\left(A^{\ominus} = Cl_4Fe^{\ominus} \text{ ou } ClO_4^{\ominus} \right)$

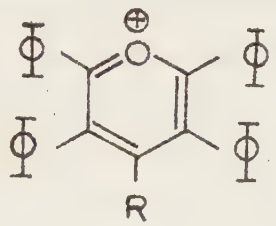
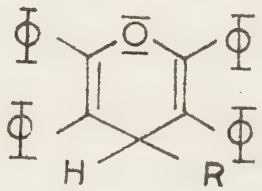
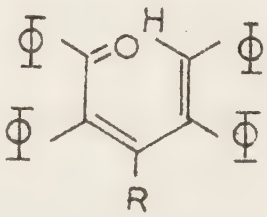
7

I - REDUCTION PAR LES HYDRURES DES SELS DE PYRYLIUM 7

L'addition de borohydrure de potassium, à des solutions dans le tétrahydrofuranne anhydre des sels de pyrylium 7a , 7b ou 7c, se traduit par une vive réaction. On observe un dégagement gazeux et une décoloration rapide de la solution primitivement jaune orangée.

Après hydrolyse, le traitement de la réaction a permis d'isoler les composés qui figurent dans le Tableau I.

Tableau I

 7	 8	 9
7a, R = H	F_{inst} = 223-224° (70 %)	? (moins de 1 %)
7b, R = CH_3	F_{inst} = 207-208° (16 %)	F_{inst} = 122-124° (21 %)
7c, R = C_6H_5 Φ = C_6H_5	F_{inst} = 172-174° (10 %)	F_{inst} = 208-210° (60 %)

Les structures proposées pour ces composés qui étaient nouveaux, sont en accord avec les données spectrographiques et chimiques qui seront détaillées plus loin.

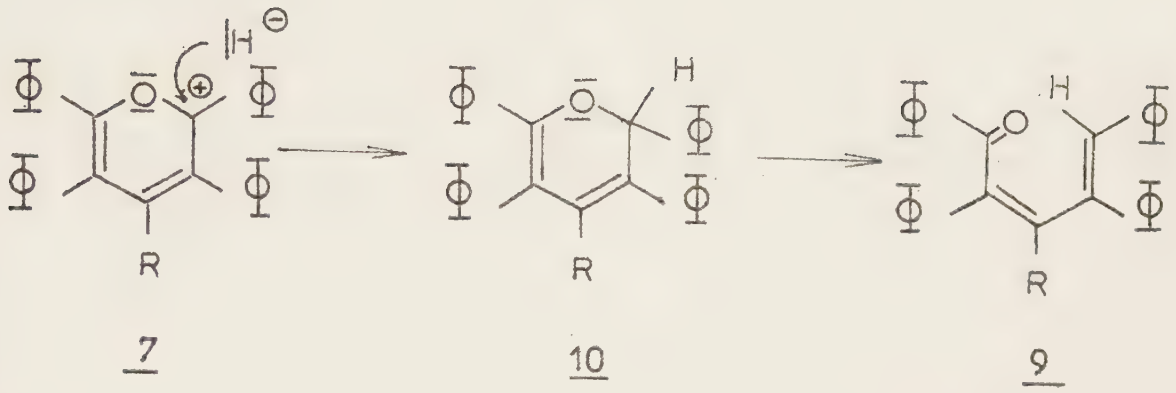
L'examen des rendements (cf. Tableau I) avec lesquels ces différents produits sont obtenus, permet un certain nombre de constatations.

Lorsque le cycle pyrylium est substitué en γ par un hydrogène, cas de 7a (R = H), l'attaque des ions hydrures s'oriente essentiellement vers la position γ, stériquement dégagée, pour conduire avec un rendement de 70 % au γ pyranne 8a.

A côté du γ pyranne 8a, un autre composé a été isolé, mais en quantités trop faibles pour pouvoir être identifié avec certitude et son étude n'a pas été poursuivie.

La présence sur le cycle pyrylium, en position γ d'un substituant méthyle ou phényle, volumineux et encombrant, oriente l'addition des ions hydrures différemment. Dans l'un et l'autre cas, l'attaque nucléophile de l'ion hydrure ne s'exerce plus uniquement en γ, mais se trouve partiellement déviée vers les sommets α. Elle conduit, à côté des γ pyrannes 8b ou 8c, à l'isolement des diénones 9b ou 9c.

On peut considérer, en effet, comme il l'a déjà été envisagé auparavant (4) que par attaque sur les sommets α du cycle pyrylium se forment dans un premier temps, les α pyrannes 10. Ceux-ci, probablement peu stables, s'isomérisent par ouverture en les diénones correspondantes, selon un schéma qui avait déjà été présenté dans la figure 1.



$\Phi = C_6H_5$

Il est à remarquer que, comme c'était le cas avec les pyrylium alcoylés étudiés par BALABAN (4), la réduction par les hydrures des pyrylium arylés I ne nous a pas fourni les pyrannes attendus. Quelques indices expérimentaux laissent néanmoins entrevoir la possibilité, sinon de les isoler, du moins de les caractériser dans le cas des pyrylium arylés I , étude qui est actuellement en cours.

II - STRUCTURE DES γ PYRANNES 8a , 8b , 8c.

Les structures que nous proposons pour les γ pyrannes 8a , 8b , 8c , s'accordent avec les données de l'analyse centésimale et les arguments spectroscopiques et chimiques qui sont développés ci-dessous.

1) Données spectroscopiques.

Dans le spectre I.R. des composés 8 , on relève entre 1650 cm^{-1} et 1680 cm^{-1} , des bandes d'absorption que nous avons attribuées, par comparaison avec l'absorption d'un composé voisin, le benzyl-4 triphényl-2,4,6 γ pyranne (1690 cm^{-1}) (3), aux motifs éther vinylique présents dans la molécule.

En effet, bien que ces bandes apparaissent dans la région des vibrations des carbonyles, leur intensité est trop faible pour correspondre à de tels groupements. La présence de la fonction éther d'énol est confirmée, par ailleurs, par les deux bandes intenses caractéristiques que l'on note vers 1150-1240 cm^{-1} (5).

L'absorption U.V. (λ_{max} vers 270 nm, $\log \varepsilon_{max}$ environ 4,20) est compatible avec l'enchaînement γ pyrannique. On observe cependant, pour les γ pyrannes 8, par rapport aux γ pyrannes alcoylés déjà décrits (3) (λ_{max} vers 250 nm) un déplacement bathochrome notable de l'absorption. Cet effet est évidemment dû à l'introduction des substituants phényles dans la molécule.

Les arguments les plus convaincants en faveur des structures pyranniques 8, se dégagent de l'examen des spectres de R.M.N.

Le signal unique comptant pour deux protons que l'on

relève dans le spectre du composé 8a vers 3,6 ppm, peut être attribué aux protons géminés équivalents.

L'existence d'un couplage de 6,5 Hz entre le proton tertiaire (δ = 3,5) et le méthyle (δ = 1,3) dans le spectre du composé 8b, montre sans ambiguité que le proton tertiaire et le méthyle sont fixés sur le même carbone en γ de l'oxygène.

Enfin, la présence d'un proton tertiaire de type benzylique (δ = 4,3 ppm) dans le spectre du composé 8c, s'accorde avec la structure proposée.

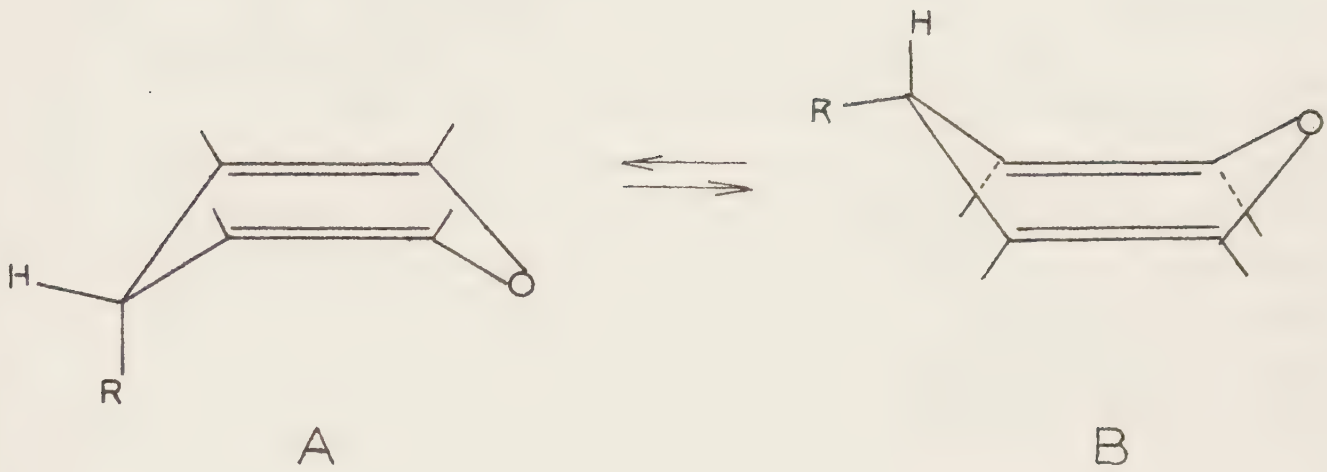
Une comparaison des déplacements chimiques des deux protons du composé 8a et du déplacement chimique du proton tertiaire du composé 8b, suggère quelques remarques.

On pourrait, en effet, s'attendre à ce que la substitution d'un hydrogène par un méthyle dans le composé 8a, provoque pour l'autre hydrogène un déplacement vers les champs faibles. Or c'est l'effet opposé qui est observé : l'hydrogène tertiaire résonne à δ = 3,5 dans le composé 8b, alors que les hydrogènes géminés de 8a résonnent à δ = 3,6.

Pour rendre compte de cette anomalie, on peut proposer l'explication suivante :

Le composé 8a (R = H) existe sous les deux conformations équivalentes A et B, l'introduction du reste méthyle défavorise dans le cas du composé 8b (R = CH_3) la conformation B. En effet, comme le montrent les modèles de DREIDING, apparaît dans cette conformation une gêne stérique entre le méthyle et les phényles voisins.

Par suite, l'hydrogène tertiaire situé en position pseudo équatoriale, dans la conformation favorisée A doit



éprouver de la part des phényles, et peut être de l'oxygène, un effet de blindage à travers l'espace.

La non équivalence magnétique des deux protons géminés dans le composé 8a, n'a pas pu être mise en évidence, même par des enregistrements R.M.N. à très basse température, ce qui implique que l'échange entre A et B reste toujours rapide.

Dans le cas du composé phénylé 8c (R = C_6H_5), l'introduction du phényle provoque un déplacement de 0,7 ppm du proton tertiaire vers les champs faibles, c'est-à-dire dans le sens où on devrait l'attendre en l'absence d'effets à travers l'espace. Dans ce cas, il n'est pas possible d'évaluer la participation de ces effets.

2) Données chimiques.

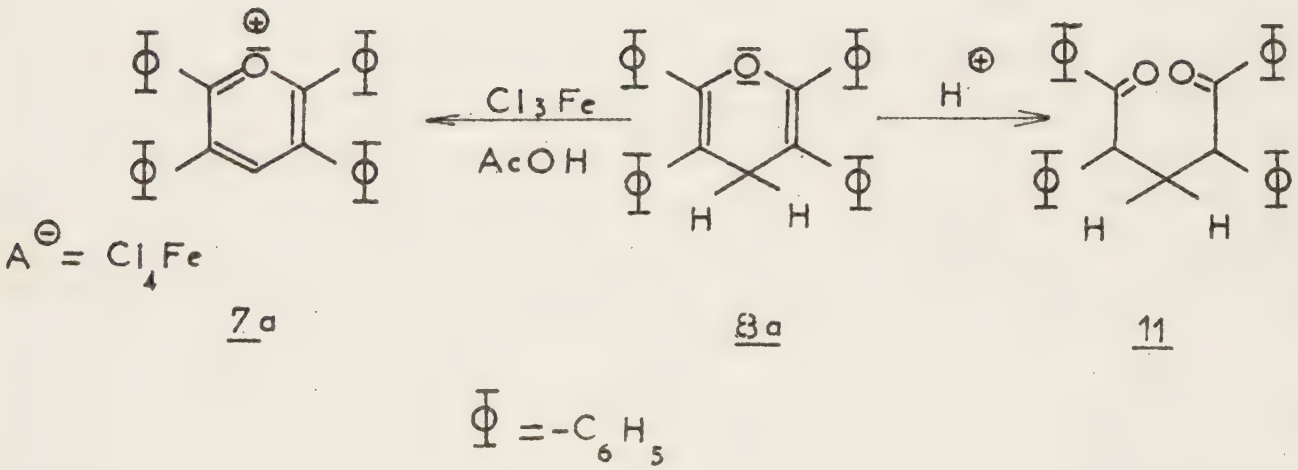
Les γ pyrannes 8 sont oxydés quantitativement (80-90%) par le chlorure ferrique en milieu acétique, en les sels de

pyrylium correspondants 7.

Ceci montre que le squelette carboné initial, n'a pas été modifié durant la réduction par les hydrures.

Une autre méthode intéressante, pour s'assurer de la structure des γ pyrannes, était l'hydrolyse acide. Cette méthode déjà utilisée par BALABAN et DIMROTH (3, 4), avait permis l'ouverture du cycle γ pyrannique, avec formation des dicétones-1,5.

Nous avons donc soumis le γ pyranne 8a, par exemple, à l'action de l'acide acétique à 5 % d'acide sulfurique à chaud. Dans ces conditions, le didésylméthane 11, déjà connu, a été isolé avec 22 % de rendement.



III - STRUCTURE DES DIENONES 9b et 9c.

Les données analytiques montrent que les composés 9b et 9c (Tableau I) sont des isomères des γ pyrannes correspondants 8b et 8c. En outre, comme c'était le cas pour ces derniers composés, l'enchaînement carboné original a été conservé ainsi que l'indique l'oxydation des diénones 9 en les sels de pyrylium 7 par action du chlorure ferrique.

Il n'était évidemment pas possible d'écarter l'éventualité de structures α pyranniques sur la base de ces seules données. Ce sont les arguments spectroscopiques développés ci-dessous qui nous ont permis de lever l'équivoque.

L'absorption U.V. des composés 9b et 9c, λ_{max}, 320-330 nm, $\log \varepsilon_{max}$ (3,90), s'accorde mieux avec l'existence dans la molécule d'un système de doubles liaisons conjuguées avec un carbonyle (6) qu'avec une structure α pyrannique (3).

L'analyse du spectre R.M.N. de 9b (ou 9c), si elle plaide en faveur de la structure proposée, ne permet toutefois pas une conclusion définitive.

On relève, en effet, dans le spectre R.M.N. de ces deux composés, partiellement dissimulé par les protons aromatiques, un signal vers 6,7 ppm, qu'il est possible d'attribuer au proton vinylique.

Néanmoins, on aurait pu s'attendre à ce que le proton benzylique et allylique, situé en α d'un oxygène dans l'α pyranne correspondant, absorbe jusque vers 6,3 ppm (7), c'est-à-dire peu déplacé vers les champs forts par rapport à ce qui est observé.

Plus convaincants apparaissent les arguments que l'on peut dégager de l'examen des spectres I.R. de 9b et 9c.

Dans le spectre I.R. de ces composés, on observe des bandes d'absorption vers 1650-1660 cm^{-1}, c'est-à-dire dans la

région de l'absorption des cétones $\alpha\beta$ insaturée (5) et de l'absorption des α pyrannes (1650 cm^{-1} pour le benzyl-2 triphényl-2, 4, 6 α pyranne (3), par exemple).

Cependant, la forte intensité des absorptions observées permet de lever toute ambiguité. En effet, les vibrations des α pyrannes ou, d'une manière générale, des éthers vinyliques, sont nettement moins intenses (3) comme on le constate en particulier, dans le cas des γ pyrannes 8.

Les arguments spectroscopiques développés précédemment, ont permis de montrer que les composés 9b et 9c sont des diénones. Afin d'apporter une confirmation de la présence d'une fonction carbonyle dans ces molécules, nous avons envisagé d'en préparer les dérivés cristallisés caractéristiques.

En fait, lorsque la diénone 9c, par exemple, est traitée par les réactifs classiques des cétones (Dinitro-2,4 phényl hydrazine et chlorhydrate de semi carbazide), on n'observe pas la formation de dérivés caractéristiques et, ou bien on retrouve le produit de départ, ou bien ses produits de dégradation.

Cette inertie vis-à-vis de ces réactifs tient probablement, soit à l'encombrement stérique, qui règne au voisinage du carbone porteur de la fonction carbonyle, soit, surtout, à l'instabilité des diénones.

Celles-ci, notamment, subissent comme on le verra, une facile isomérisation, sous l'effet de réactifs acides, ou même par simple chromatographie.

Enfin, nous avons choisi de représenter les diénones 9b et 9c par les structures cis-cis, aucun des arguments spectroscopiques et chimiques ne permettant d'en préciser la stéréochimie.

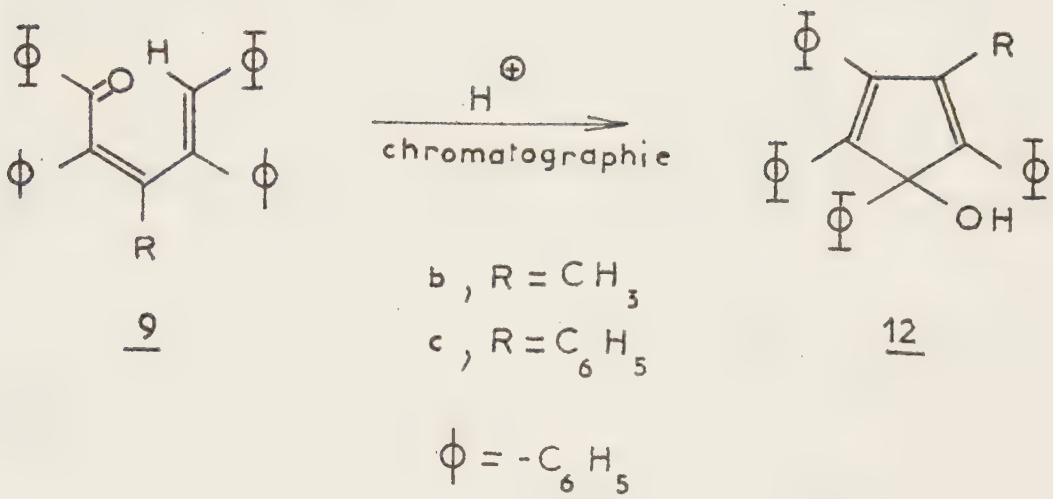
IV - ISOMERISATIONS DES DIENONES 9b et 9c.

Au cours de l'action des ions hydrures sur les sels de pyrylium 7a, 7b ou 7c, nous avons observé que les rendements en γ pyrannes étaient reproductibles et significatifs. En revanche, ce n'était pas le cas des diénones 9b et 9c. Celles-ci étaient isolées avec des rendements, souvent variables d'une opération à l'autre. Ceci tient à ce qu'elles se transforment très facilement, soit, au contact de quantités catalytiques d'acides, soit, même par simple passage sur colonne d'alumine.

En particulier, si des précautions spéciales contre la présence d'agents acides ne sont pas prises, les diénones attendues ne sont pas isolées, ou seulement avec de très faibles rendements.

Un résultat comparable est d'ailleurs obtenu lorsque la diénone 9c, par exemple, est chromatographiée sur colonne d'alumine. Dans ces conditions, elle se transforme avec 75 % de rendement en un autre composé.

La transformation des diénones considérées, se traduit dans ces diverses conditions, par une isomérisation des diénones 9b ou 9c, en les cyclopentadiénols correspondants 12b ou 12c .



Le cyclopentadiénol 12c était déjà décrit et nous l'avons identifié, avec un échantillon authentique (8).

Quant au composé 12b, obtenu à partir de la diénone 9b, il se présente sous la forme de cristaux jaune pâle, $C_{30}H_{28}O$, Finst 134-136°.

Les données de l'analyse élémentaire et les arguments spectroscopiques, s'accordent avec la structure du méthyl-3 tétraphényl-1, 2, 4, 5 cyclopentadiénol 12b, du fait des conditions d'obtention avec lesquelles on obtient ce composé.

On observe, notamment, dans le spectre I.R. du composé 12b, la présence vers 3525 cm^{-1} d'une bande que nous attribuons à un groupement hydroxyle (9).

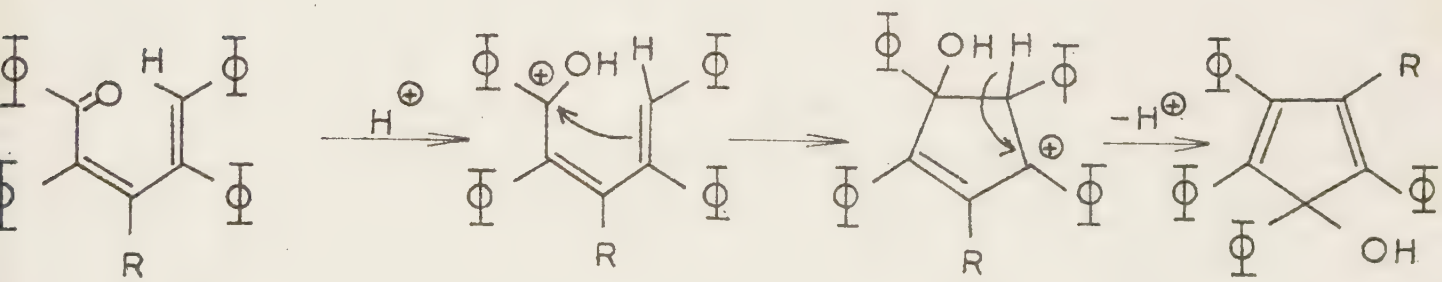
Le maximum d'absorption que l'on note dans le spectre U.V. du composé 12b vers λ_{max} 345 nm, $\log \varepsilon_{max}$ (3,80), indique la présence dans la molécule, d'un enchaînement cyclopentadiénique (10), compatible avec la structure proposée.

Cependant, pour ce composé, par rapport au cyclopentadiénol 12c (λ_{max} vers 355 nm), un léger déplacement hypsochrome de l'absorption est observé. Ce dernier, tient probablement à une diminution de conjugaison, introduite par le substituant méthyle présent dans 12b.

Une confirmation de la structure 12b, est apportée par le spectre de R.M.N. En effet, à côté d'un pic hydroxyle aisément échangeable par D_2O, on relève un signal comptant pour trois protons (δ = 1,9 ppm), que nous avons attribué à un méthyle éthylénique (II,12).

On peut remarquer, que la formation du composé 12b, est en accord avec le mécanisme suivant, proposé pour expliquer l'isomérisation en cyclopentadiénol.

Il est, en effet, possible d'admettre comme mécanisme, une protonation de l'oxygène du groupement benzoyle des composés 9b ou 9c, suivie d'une attaque du carbocation 9d par la double liaison située en γ. Enfin, le départ d'un proton, à partir de l'intermédiaire 9e, conduit à la formation du cyclopentadiénol 12b ou 12c.



9 9d 9e 12

Φ = $-C_6H_5$

b, R = CH_3

c, R = C_6H_5

Un mécanisme comparable, déjà invoqué par BUCHI et Coll.(13), lors de la cyclisation de la dihydro α ionone 13, en l'alcool tertiaire 14, est illustré dans la figure 3 suivante :

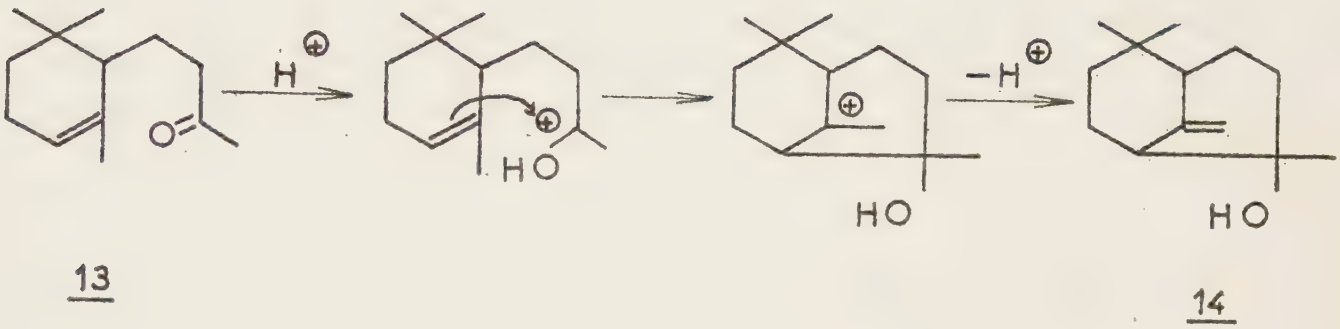


figure 3

Cependant, le mode de cyclisation que nous proposons, dans le cas des composés 9b et 9c, diffère légèrement du précédent. Il met, en effet, en jeu un système de doubles liaisons conjuguées avec un carbonyle, dont le mécanisme est à rapprocher plutôt de celui qui est proposé pour la cyclisation du chlorure de l'acide pentaphényl-pentadiénoïque (14).

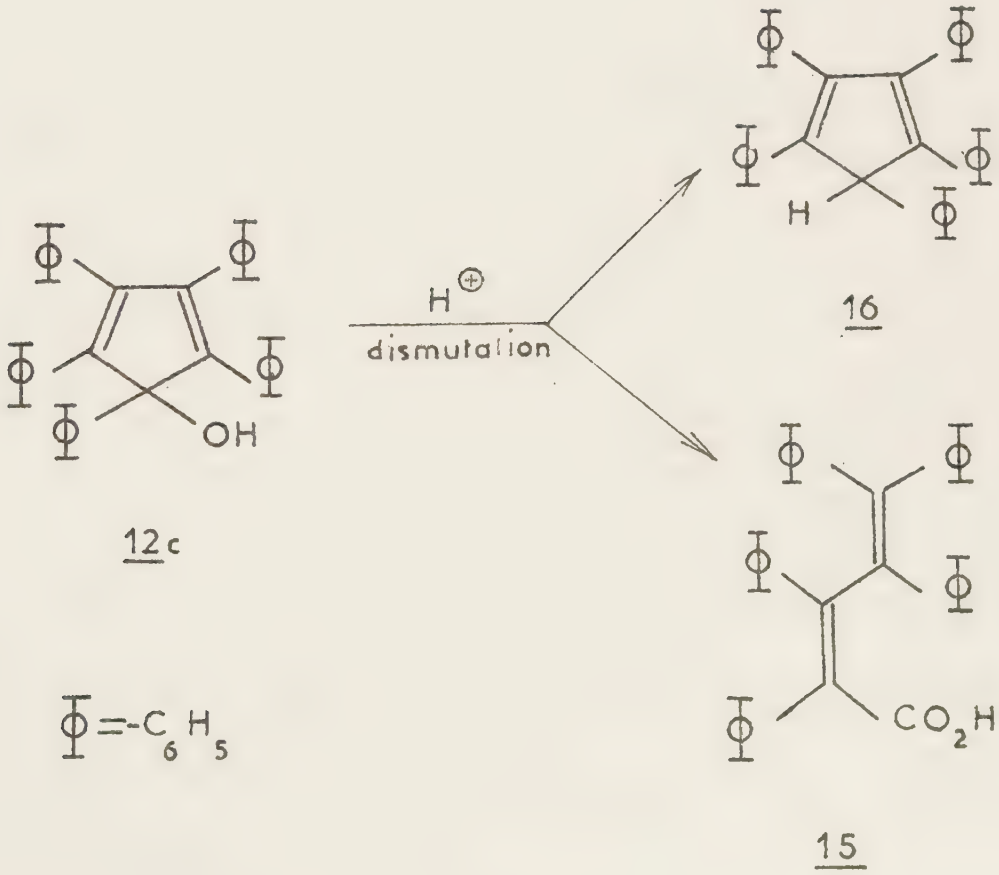
La transformation chimique des diénones 9b et 9c, que nous venons d'étudier, a permis de mettre en relief un type d'isomérisation, qui était nouveau pour cette espèce de composés.

Elle a conduit, notamment, à l'isolement d'un alcool qui n'était pas décrit, le cyclopentadiénol 12b. Toutefois, il faut

remarquer que la réaction est compliquée, dans certains cas, par l'apparition, par exemple, à partir du composé 9c, de faibles quantités de pentaphénylcyclopentadiène 16 (12 %).

L'origine de ce dérivé secondaire, peut s'expliquer probablement par une dismutation du cyclopentadiénol 12c lui-même, en milieu acide.

Cette réaction déjà connue, montre, en effet, que le cyclopentadiénol 12c traité par les acides (10), se dismute, d'une part, en un composé plus réduit que 12c, le pentaphénylcyclopentadiène 16 d'autre part, en un composé plus oxydé, l'acide pentaphényl-penta-diénoïque 15, selon le schéma suivant :



PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE I

- Préparation des tétrachloroferrates (A^- : Cl_4Fe^-) du tétraphényl-2,3,5,6 pyrylium 7a, du méthyl-4 tétraphényl-2,3,5,6 pyrylium 7b, pentaphényl-2,3,4,5,6 pyrylium 7c.

On opère selon (2) dans le cas de 7a, F_{inst} : 254-256° (déc) et de 7b, F_{inst} : 224° (déc) et selon (15) dans le cas de 7c, F_{inst} : 304-306° (déc).

Les pentadiones correspondantes sont oxydées en les sels de pyrylium, au moyen de chlorure ferrique dans l'acide acétique, R^{dt} (80-90 %).

La préparation des perchlorates a été effectuée par hydrolyse basique des chloroferrates de pyrylium correspondants, puis addition d'acide perchlorique concentré aux pseudo-bases ainsi formées.

On obtient les perchlorates 7a F_{inst} : 398 déc (2) et 7c F_{inst} : 360° (déc) (16).

- Les points de fusion instantanée ont été déterminés par projection sur bloc chauffant Maquenne ou Köfler.
- Les spectres I.R. des différents composés, en suspension dans KBr ou dans l'huile de vaseline, ont été enregistrés avec un spectrographe Perkin-Elmer modèle 137 ou 257.
- Les spectres d'absorption U.V. visible ont été enregistrés avec un spectrographe Cary modèle 11.
- Les enregistrements R.M.N. ont été effectués sur un spectrographe VARIAN A 60, en solution dans $CDCl_3$, avec le tétraméthylsilane comme référence interne.
- Les analyses élémentaires ont été effectuées au Laboratoire de Microanalyse de la société Roussel-Uclaf ou au Laboratoire de Microanalyse du C.N.R.S., que nous sommes heureux de pouvoir remercier ici.

Le perchlorate de méthyl-4 tétraphényl-2,3,5,6 pyrylium 7b (A^- ClO_4^-) qui n'était pas connu, a été également préparé, en ajoutant à une solution de 0,1 g de méthylène-4 tétraphényl-2,3,5,6 γ pyranne dans 3,5 ml d'acide acétique à chaud, 0,1 ml d'acide perchlorique (environ quatre fois la quantité théorique). La coloration rouge brun qui se développe rapidement au sein de la solution, laisse précipiter 0,097 g de cristaux beiges R^{dt} (78 %), F_{inst} : 335-337° (déc).

- Analyse (CH_3CO_2H) $C_{30}H_{23}O_5Cl$ Cal (%) : C 72,17 H 4,64
  Tr : 72,40 4,84

- Spectre I.R. (huile de vaseline) : 1590 (phényl) - 1550-1380(méthyl) 1080 cm^{-1}

Réduction par le borohydrure de potassium des tétraphényl-2,3,5,6 pyrylium 7a, méthyl-4 tétraphényl-2,3,5,6 pyrylium 7b, pentaphényl-2,3,4,5,6 pyrylium 7c.

La technique utilisée est la même, qu'il s'agisse des chloroferrates ou perchlorates de pyrylium.

D'une manière générale, on fait agir à température ordinaire, un excès (environ vingt fois la quantité théorique) de borohydrure de potassium sur une solution de 1 g de sel de pyrylium correspondant, dans 50 ml de tétrahydrofuranne anhydre.

L'hydrure est ajouté par petites fractions. Dès les premières additions, on observe un dégagement gazeux et une décoloration de la solution en jaune clair. Après trente minutes, on ajoute de l'eau,

On extrait à l'éther et la phase éthérée après lavage à l'eau, séchage sur sulfate de magnésium est évaporée.

Tétraphényl-2,3,5,6 γ pyranne 8a

Réduit par BH_4K dans le tétrahydrofuranne, le sel de pyrylium 7a, après traitement de la réaction, conduit, après cristallisation et lavage à l'éthanol, à 1,35 g de γ pyranne 8a (à partir de 3 g de 7a), R^{dt} (70 %), cristaux incolores F_{inst} : 223-224° (déc).

- Analyse (C_2H_5OH) - $C_{29}H_{22}O$ Cal (%) : C 90,12 H 5,74
  Tr : 90,38 5,89
- Spectre I.R.(huile de vaseline) : bandes à 1680cm^{-1} (ν étherd'énol).
  1650-1590-1580.1230-1140 cm^{-1} (ν éther vinylique)
- Spectre U.V. (éther) : λ_{max} , nm ($\log \varepsilon_{max}$) : 246(4,28)
  268 (4,26) 310(3,64).
- Spectre de R.M.N. ($CDCl_3$) : massif complexe : (20 H) de 7 à 7,5 ppm (protons aromatiques).
  singulet (2 H) : 3,6 ppm (protons géminés en γ).
- Masse moléculaire (cryoscopie dans le benzène) Cal : 386,
  Tr : 393

Des liqueurs de lavage, on isole un autre composé F_{inst} : 122° R^{dt} (1 %), dont l'étude n'a pas été poursuivie.

Autres modes de préparation du γ pyranne 8a :

Action du borohydrure de potassium sur le chloroferrate de tétraphényl-2,3,5,6 pyrylium 7a (A^- : Cl_4Fe^-) dans le méthanol.

A une suspension de 0,26 g de sel de pyrylium 7a dans 50 ml de méthanol absolu, on ajoute 0,22 g de BH_4K (dix fois la quantité théorique). Après hydrolyse, la solution est extraite à

l'éther, lavée et séchée.

La résine que l'on obtient après évaporation, est chromatographiée sur alumine neutre "FLUKA", activée préalablement. On recueille par élution (cyclohexane à 5 % de benzène) 0,083 g de γ pyranne 8a , R^{dt} (48 %).

Réduction du chloroferrate de tétraphényl-2,3,5,6 pyrylium 7a (A^- : Cl_4Fe^-) par l'hydrure de lithium et d'aluminium dans le tétrahydrofuranne.

1 ml d'une solution de $LiAlH_4$ dans le tétrahydrofuranne (0,7 M) (dix fois la quantité théorique), est ajouté à une solution de 0,2 g de sel de pyrylium dans 10 ml de tétrahydrofuranne. Après réaction, on hydrolyse, extrait à l'éther et lave à l'acide sulfurique à 10 %, puis avec une solution de bicarbonate de sodium à 10 % et à l'eau jusqu'à neutralité. La phase éthérée, après séchage sur SO_4Mg est évaporée. On recueille après recristallisation dans le cyclohexane à 20 % de benzène, 0,088 g, R^{dt} (66 %) de γ pyranne 8a.

Propriétés chimiques du γ pyranne 8a :

1) oxydation par le chlorure ferrique.

A une suspension de 0,1 g de γ pyranne 8a, dans un mélange de 1 ml d'acide acétique et 0,5 ml d'anhydride acétique, on ajoute 0,12 g de chlorure ferrique anhydre. L'ensemble est maintenu dix minutes à 100°. Par refroidissement, précipitent 0,12 g du chloroferrate de pyrylium, R^{dt} (84 %) 7a,(A^- : Cl_4Fe^-), identifié par point de fusion en mélange avec un échantillon authentique.

2) hydrolyse du γ pyranne 8a par les acides.

0,3 g de γ pyranne 8a sont dissous à chaud dans 10 ml

d'acide acétique à 5 % d'acide sulfurique. On maintient l'ensemble dix minutes à 100°. On verse sur de la glace et extrait à l'éther. La résine obtenue après évaporation, est chromatographiée sur alumine neutre "FLUKA" activée. La fraction d'élution au benzène pur permet d'isoler 0,069 g R^{dt}(22 %) de cristaux incolores, recristallisés dans l'éthanol à 20 % d'acide acétique F_{inst} : 144-146°. Ces cristaux ont été identifiés avec un échantillon authentique de didésylméthane (2), par spectre I.R. et point de fusion en mélange.

Réduction du perchlorate de méthyl-4 tétraphényl-2,3,5,6 pyrylium 7b par le borohydrure de potassium dans le tétrahydrofuranne.

On opère selon la technique générale décrite précédemment. Après traitement du mélange réactionnel, on recueille une résine jaune, qui est chromatographiée sur alumine neutre "FLUKA" activée.

A partir de 1g de sel de pyrylium 7b, on isole, par élution au cyclohexane à 1 % de benzène, une fraction qui, après cristallisation et lavage à l'éthanol, donne 0,133 g de γ pyranne 8b, R^{dt} (16 %).

L'élution au cyclohexane à 20 % de benzène permet de recueillir, après lavage avec un mélange éther isopropylique-éther de pétrole 30-60° (1-1), 0,17 g de diénone 9b, cristaux incolores, R^{dt} (21 %), F_{inst} : 122-124°.

Remarques :

Lorsque l'on remplace l'alumine neutre "FLUKA" par du gel de silice 0,05-0,2 mm "MERCK", on isole :

à partir de 0,9 g de sel de pyrylium 7b :

0,15 g de γ pyranne 8b (20 %)

0,11 g de méthyltétraphénylcyclopentadiénol 10b (15 %), cristaux jaune pâle, F_{inst} : 134-136°.

METHYL-4 TETRAPHENYL-2,3,5,6 γ PYRANNE 8b :

Après purification, par passage sur alumine neutre "FLUKA" activée et lavage à l'éther isopropylique, on obtient des cristaux incolores F_{inst} : 207-208° (déc).

- Analyse : $C_{30}H_{24}O$ Cal (%) : C 89,46 H 6,04 O 4,00
  Tr : 87,71 6,14 4,15
- Spectre I.R. (huile de vaseline) : bandes à 1650 cm^{-1} (ν éther d'énol),
  1625-1595-1580.1235-1170 cm^{-1} (ν éther vinylique).
- Spectre U.V. (éther) : λ_{max}, nm ($\log_{\varepsilon\ max}$) : 240 (4,22)
  270 (4,14) - 320 (3,42)
- Spectre de R.M.N. ($CDCl_3$) : massif complexe (20 H) de 7,5 à 7 ppm (protons aromatiques)
  J = 6,5 Hz { quadruplet (1H) 3,5 ppm (proton géminé au méthyle en γ) ; doublet (3 H) 1,3 ppm (méthyle en γ) }

METHYL-3 TETRAPHENYL-1,2,4,5 PENTADIENE-2,4 ONE-1 9b

La diénone 9b est purifiée par passage sur gel de silice 0,05-0,2 mm "MERCK". Après lavage avec un mélange d'éther isopropylique et d'éther de pétrole 30-60° (1-1), on obtient des cristaux incolores, F_{inst} 121-123° (dic).

- Analyse : $C_{30}H_{24}O$ Cal (%) : C 89,96 H 6,04
  Tr : 90,26 6,27
- Spectre I.R. (huile de vaseline) : bandes à 1655 (ν $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-$)
  1595-1580.1380 cm^{-1} (méthyle)
- Spectre U.V. (éther) : λ_{max}, nm ($\log_{\varepsilon\ max}$). 250 (4,48) -
  280 (4,30) - 3,20 (3,92) épaulement.

- Spectre de R.M.N. ($CDCl_3$) : massif complet (20H) de 7 à 8 ppm (protons aromatiques)
  singulet (1 H) : 6,7 ppm (proton éthylénique)
  singulet (3 H) : 1,8 ppm (méthyle).

METHYL-3 TETRAPHENYL-1,2,4,5 CYCLOPENTADIENE-2,4 OL-1 10b.

Le composé 10b a été purifié par chromatographie préparative sur gel de silice "MERCK". On obtient, après lavage à l'éthanol des cristaux jaune pâle $F_{inst.}$ 134-136° (déc).

- Analyse : $C_{30}H_{24}O$ Cal (%) : C 89,96 H 6,04
  Tr : 90,05 5,95
- Spectre I.R. (KBr) : bandes à 3520 cm^{-1} (ν OH)-1595-1490-1380cm^{-1}
- Spectre U.V. (éther) λ_{max}, nm (log ε_{max}) 240 (4,06) - 270 (3,82) - 345 (3,80)
- Spectre de R.M.N. ($CDCl_3$) : massif complexe (20H) de 7 à 7,4 ppm (protons aromatiques)
  singulet (1 H) : 2,3 ppm (hydroxyle échangeable avec D_2O)
  singulet (3 H) : 1,9 ppm (méthyle)

Propriétés chimiques du γ pyranne 8b

- oxydation par le chlorure ferrique.

A 0,1 g de γ pyranne 8b en suspension dans 1,5 ml d'un mélange, de 1 ml d'anhydride acétique et 2ml d'acide acétique, on ajoute 0,13 g de chlorure ferrique anhydre et maintient dix minutes à 100°.

Les cristaux orangés qui précipitent sont lavés à l'acide acétique. On obtient 0,12 g $F_{inst.}$ 228-230° (déc), R^{dt} (84 %), identifié au chloroferrate de méthyltétraphénylpyrylium 7b (2).

Réduction du perchlorate de méthyl-4 tétraphényl-2,3,5,6 pyrylium 7b par l'hydrure de lithium et d'aluminium dans le tétrahydrofuranne.

A une suspension de 0,6 g de perchlorate de pyrylium 7b dans 15 ml de tétrahydrofuranne anhydre, on ajoute un grand excès de $LiAlH_4$. Un léger bouillonnement apparaît, bientôt accompagné d'une décoloration de la solution en jaune pâle. Après abandon, trente minutes à température ambiante, on hydrolyse, lave avec une solution aqueuse à 20 % de tartrate de sodium et de potassium pour dissoudre l'alumine formée. La phase éthérée, lavée à l'eau, séchée sur SO_4Mg est évaporée. La résine obtenue est chromatographiée sur alumine neutre "FLUKA" activée.

Par élution au benzène à 5 % d'éther, la résine jaune, que l'on isole, est cristallisée à l'éthanol. On recueille 0,15 g de 10b, cristaux jaunes $F_{inst.}$ 134-136° R^{dt} (31 %). A côté, on isole : 0,88 g de γ pyranne 8b (18 %)
et : 0,14 g de la diénone 9b (3 %).

Action du borohydrure de potassium dans le méthanol sur le perchlorate de méthyl-4 tétraphényl-2,3,5,6 pyrylium 7b (A^- : ClO_4^-).

1 g de perchlorate 7b est mis en suspension dans 50 ml de méthanol absolu. On ajoute du BH_4K en excès. Après hydrolyse et extraction à l'éther, la résine brune que l'on isole après évaporation de la phase éthérée, est chromatographiée sur alumine basique "FLUKA" activée.

élution (cyclohexane à 2 % benzène) : 0,096 g de γ pyranne 8b (12 %)

élution (benzène à 2 % d'éther) : 0,075 g cyclopentadiénol 10b (9 %)

Réduction du tétrachloroferrate de pentaphényl-2,3,4,5,6 pyrylium 7c par le borohydrure de potassium dans le tétrahydrofuranne.

Après réaction selon le procédé habituel et traitement, on recueille, à partir de 2g de 7c par cristallisation directe de la résine obtenue avec du cyclohexane, 0,8 g de diénone 9c cristaux jaunes F_{inst} 202-204° (déc).

Remarques.

Si l'on chromatographie directement sur alumine neutre "FLUKA" activée, les résines de la réaction, sans cristallisation préalable, on isole, à partir de 1,2 g de sel de pyrylium 7c,
0,08 g de γ pyranne 8c , cristaux incolores $F_{inst.}$ 172-174° (10 %)
0,15 g de diénone 9c (16 %)
0,3 g de pentaphénylcyclopentadiénol 10c
F_{inst} 140° puis resolidification F_{inst} 174-176° (37 %)
Echantillon authentique (8).

PENTAPHENYL-2,3,4,5,6 γ PYRANNE 8c :

- Analyse (éthanol) $C_{35}H_{26}O$: Cal (%) : C 90,87 H 5,67 O 3,46
  Tr : 90,7 5,8 3,5
- Spectre I.R.(huile de vaseline) bandes à 1690 cm^{-1} (ν éther d'énol).
  1600-1580,1240-1150 cm^{-1} (ν éther vinylique)
- Spectre U.V. (éther) : λ_{max}, nm ($\log \varepsilon_{max}$) 260 (4,26) - 270 (4,28) - 310 (3,60)
- Spectre R.M.N. ($CDCl_3$) massif complexe (25H) de 7 à 7,5 ppm (protons aromatiques)
  singulet (1 H) : 4,3 ppm (proton benzylique)

PENTAPHENYL-1,2,3,4,5 PENTADIENE-2,4 ONE-1 9c :

Purifié par passage sur gel de silice "MERCK" 0,05-0,2 mm, on obtient des cristaux incolores F_{inst} 208-210°(déc)

- Analyse : $C_{35}H_{26}O$: Cal (%) : C 90,87 H 5,67
  Tr : 90,91 5,57
- Spectre I.R.(huile de vaseline) bandes à 1660cm^{-1} (ν $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-$)
  1590 - 1570 cm^{-1}
- Spectre U.V.(éther) : λ_{max}, nm ($\log_{\varepsilon\, max}$) 225 (4,54) - 255 (4,42) - 290(4,34)-325(3,86) épaulement.
- Spectre R.M.N.($CDCl_3$) :massif complexe(25H) de 6,8 à 7,9 ppm (protons aromatiques)
  singulet (1 H) : 6,7 ppm (proton vinylique).

Propriétés chimiques du γ pyranne 8c

- Action de Cl_3Fe sur le γ pyranne 8c:

A 0,1 g de γ pyranne 8c en suspension dans un mélange de 1 ml d'anhydride acétique et 2 ml d'acide acétique, on ajoute 0,2 g de Cl_3Fe et on porte l'ensemble à 100° pendant vingt minutes. Les cristaux orangés qui précipitent de la liqueur mère donnent, après lavage à l'acide acétique, 0,13 g de tétrachloroferrate de pentaphénylpyrylium 7c (90 %) F_{inst} 305-307(déc) identifié (15).

Propriétés chimiques de la diénone 9c :

- Isomérisation de la diénone 9c en cyclopentadiénol 10c.

Chromatographiés sur alumine neutre "FLUKA" activée, 0,03 g de diénone 9c sont transformés en pentaphénylcyclopentadiénol 10c (76 %), identifié par spectre I.R. et fusion mélangée à un échantillon authentique (8).

- Action des acides sur la cétone éthylénique 9c :

0,1 g de diénone 9c sont dissous dans 2 ml d'acide acétique; on ajoute 0,02 ml d'acide sulfurique concentré et porte l'ensemble vingt minutes à 100°. Après hydrolyse, extraction à l'éther et recristallisation dans l'éthanol, on obtient 0,06 g de cyclopentadiénol 10c (66 %).

- Oxydation par Cl_3Fe de la diénone 9c :

A 0,05 g de diénone 9c, dissous dans un mélange de 0,3 ml d'acide acétique et 0,02 ml d'anhydride acétique, température du bain 120°, on ajoute à la spatule 0,056 g de Cl_3Fe et maintient cinq minutes à 120°, puis laisse revenir lentement la température à 100°. Par refroidissement, des cristaux verts apparaissent. Après lavage à l'acide acétique 0,028 g de sel de pyrylium (37 %), que nous avons identifié par spectre I.R. au sel de pyrylium 7c.

Réduction du pentaphénylpyrylium 7c par BH_4K dans le méthanol.

A une suspension de 1g de sel de pyrylium 7c dans 60 ml de méthanol absolu, on ajoute 0,8 g de BH_4K (environ dix fois la quantité théorique). Après hydrolyse et extraction à l'éther, on recueille, après chromatographie sur alumine neutre "FLUKA" activée :

0,05 g du γ pyranne 8c (8 %)
0,088 g de la diénone 9c (12 %)
0,35 g du cyclopentadiénol 10c (51 %)

Réduction du perchlorate de pyrylium 7c par $LiAlH_4$ dans le tétrahydrofuranne.

0,18 g de sel de pyrylium 7c (A^- ClO_4^-) sont mis en suspension dans 10 ml de THF anhydre. On ajoute $LiAlH_4$ en excès. Après hydrolyse et lavage avec une solution aqueuse à 20 % de

tartrate de sodium et de potassium, et extraction à l'éther, on recueille, après chromatographie sur alumine neutre "FLUKA" activée :

0,097 g diénone 9c (63 %)

0,005 g γ pyranne 8c (3 %)

0,0037 g cyclopentadiénol 10c (24 %)

Remarques.

Si l'on lave la phase éthérée avec une solution d'acide sulfurique à 10 % pour éliminer l'alumine formée, on isole, à partir de 0,2 g de sel de pyrylium 7c :

0,006 g de pentaphénylcyclopentadiène 16 (8) F_{inst} 254-256° identifié par spectre I.R. (12 %)

0,028 g de cyclopentadiénol 10c (59 %).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

(1) - K. DIMROTH, K.H. WOLF, Angew. Chem., 72, 777 (1960)

(2) - J.J. BASSELIER, Thèse (Paris) 1961.

(3) - K. DIMROTH, K. WOLF, H. KROKE, Liebigs, Annalen, 678, 183 (1964).

(4) - A.T. BALABAN, G. MIHAI, C.D. NENITZESCU, Tetrahedron, 18, 257 (1962).

(5) - Infrared absorption spectroscopy practical K. Nakanishi p. 37-42

(6) - G. KOBRICH, D. WUNDER, Liebigs Annalen, 654, 131 (1962).

((7) - R.E. LUTZ, J.I. DALE, D.W BOYKIN, J. Am. Chem. Soc., 85, 2340 (1963).

(8) - K. ZIEGLER, B. SCHNELL, Liebigs Annalen, 445, 266 (1925).

(9) - F. CAUMARTIN, Thèse (Paris) (1968).

(10) - J. AUBRY, Thèse, (Paris) (1957).

(11) - M. CHERKI, Diplôme d'Etudes supérieures, (Paris) (1964).

(12) - N.S. BHACCA, C.F. JOHNSON, J.N. SHOOLERY "NMR spectra catalog", Vol. 1, Varian Associates, Palo Alto, California, (1962).

(13) - M. STOLL, B. WILLHALM, G. BUCHI, Helv. Chim. Acta, 38, 1573 (1955).

(14) - C. DUFRAISSE, G. RIO, A. RANJON, C.R. 256, 2967 (1963).

(15) - M.J. SCHOLL, Diplôme d'Etudes supérieures, (Paris) (1966).

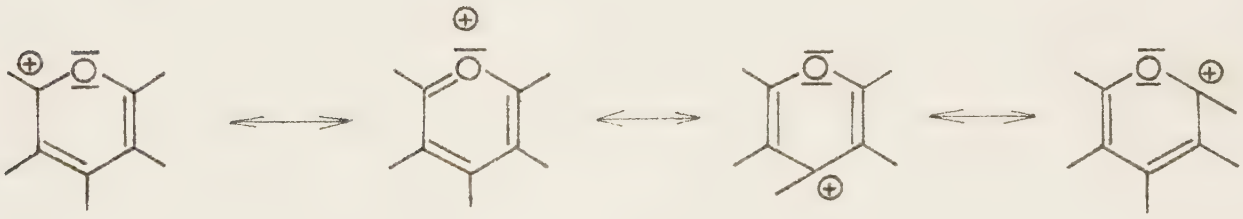
(16) - W. DILTHEY, Chem. Ber., 55, 1275 (1922).

CHAPITRE II

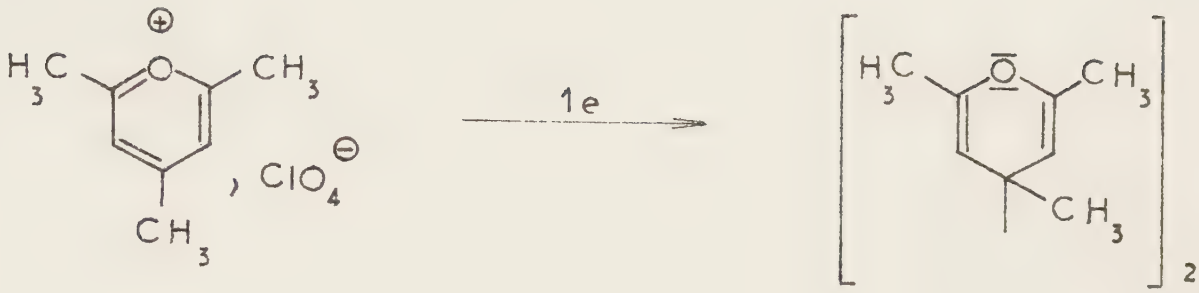
INTRODUCTION.

La réduction par voie électrochimique des composés organiques, connaît, depuis quelques années, un regain d'intérêt. Il tient au fait, qu'elle permet d'atteindre, plus aisément qu'avec les moyens chimiques classiques, les divers stades de réduction d'un système organique.

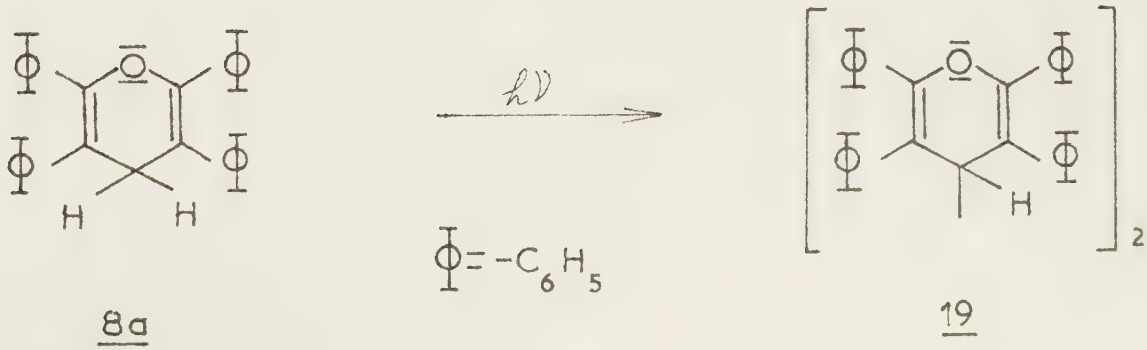
La présence d'une charge positive sur le cycle pyrylium, dont la délocalisation est bien représentée par les formules mésomères ci-dessous, rend prévisible la fixation facile d'un électron.



C'est ce que montre la réduction électrochimique du triméthyl-2,4,6 pyrylium (A^- : ClO_4^-) 17 , qui a conduit BALABAN, à l'isolement d'un dimère : le bis γ pyranne 18 (1).



Ces résultats, liés au fait que nous ayons obtenu par déshydrogénation photochimique du γ pyranne 8a (cf. chapitre III), un dimère du même type : le bis γ pyranne 19, nous ont amenés à étudier la réduction électrochimique des sels de pyrylium 7a, 7b ou 7c.



Cette réduction a été conduite dans l'acétonitrile, solvant doué d'un grand pouvoir solubilisant, et inerte vis-à-vis des espèces réagissantes. Il présente, en outre, l'avantage d'un domaine d'électroactivité suffisamment large jusqu'à - 2 V , pour rendre possible la réduction des sels de pyrylium.

Au préalable, il fallait toutefois envisager la possibilité d'une réaction parasite des sels de pyrylium, qui était leur éventuelle hydrolyse (2). En effet, l'acétonitrile, même soigneusement purifié et séché, contient toujours une certaine quantité d'eau résiduelle, qui peut s'élever jusqu'à 10^{-3}M, c'est-à-dire très proche de la concentration en sels de pyrylium. On a vérifié, qu'en fait, dans l'acétonitrile utilisé lors des électrolyses, il ne se produisait aucune altération des sels de pyrylium, même après plusieurs jours d'abandon.

L'étude électrochimique effectuée, a consisté, dans un premier temps, dans l'enregistrement des courbes voltampérométriques des sels de pyrylium 7a, 7b et 7c. A la suite des indications fournies par celles-ci, nous avons procédé aux électrolyses à potentiel contrôlé, dont les résultats seront développés ultérieurement.

I - Analyse des courbes intensité-potentiel.

Le tracé des courbes intensité-potentiel, tout comme les électrolyses, a été réalisé dans l'acétonitrile contenant comme électrolyte indifférent, du perchlorate de lithium 10^{-1}M . Les potentiels sont rapportés au système Ag/Ag^{+} 10^{-2}M.

Les courbes voltampérométriques ont été obtenues à l'aide d'un polarographe à trois électrodes, l'électrode indicatrice étant une électrode de platine poli (3). (Pour la purification du solvant et la confection des électrodes, se référer à la partie expérimentale).

Dans ces conditions, la réduction des sels de pyrylium tétraphénylé 7a, méthylé tétraphénylé 7b et pentaphénylé 7c, dans l'acétonitrile, sous atmosphère d'azote, se traduit par l'apparition de courbes voltampérométriques, dont l'aspect est du type de celui représenté figure 1, dans le cas de 7c.

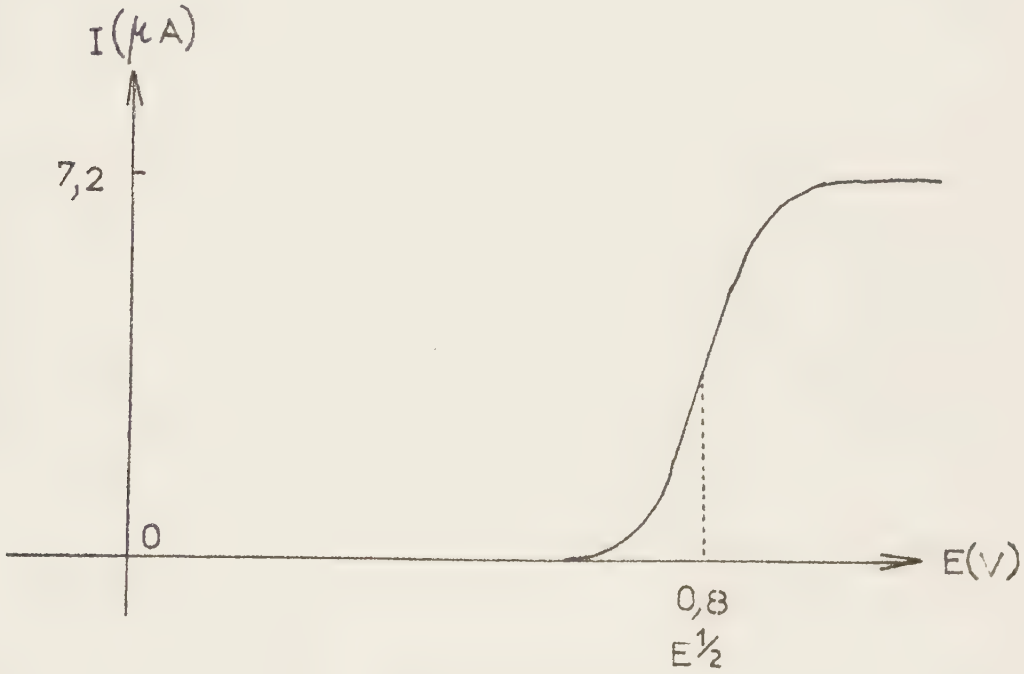


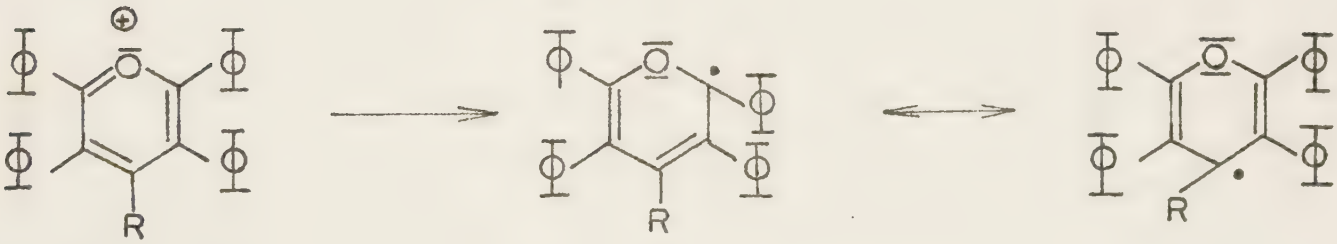
figure 1

Cette courbe présente une vague de diffusion, dont les potentiels de demi vague se situent respectivement pour 7a à $E_{\frac{1}{2}}$ =-0,56V, pour 7b, à - 0, 88 V et pour 7c - 0,8 V. Ceux-ci, indépendants du pH de la solution, ne sont pas affectés par l'addition d'acide. Il est à remarquer, que l'introduction de bases devait être évitée, du fait,

des risques de solvolyse du cycle pyrylium (2).

L'examen de ces vagues montre, d'une part, que les sels de pyrylium sont réductibles à une électrode de platine. D'autre part, la courbe représentant le potentiel en fonction du logarithme du rapport $\frac{i}{i - i_{max}}$ est une droite, dont la pente est de 64 mV pour 7c, par exemple, ce qui indique qu'il s'agit d'une réduction à un électron. Cette valeur est peu différente de la valeur théorique de 58 mV, correspondant à un système rapide à un électron (4). Les mesures coulométriques, ainsi que la nature des composés formés, permettront de confirmer, par la suite, cette hypothèse.

On peut considérer, que la fixation d'un électron sur les sels de pyrylium 7, conduit au radical libre représenté par les formules mésomères 20 et 21. Ce radical transitoire, évolue ensuite comme on le verra, d'une manière qui dépend de la nature du substituant R, fixé sur le sommet γ. Pour éviter les éventuelles réactions du radical 20 sur l'oxygène atmosphérique, les électrolyses ont été effectuées sous atmosphère d'azote, purifié par passage sur du cuivre chauffé à 650°.



$(A^{\ominus} = ClO_4^{\ominus})$

7

20

21

a , R = H

b , R = CH_3

c , R = C_6H_5

Φ = $-C_6H_5$

Afin de déterminer la nature des espèces formées au stade ultime de la réduction, il a été procédé à des électrolyses à potentiel contrôlé. Pour réaliser ces électrolyses, il suffit de se placer à un potentiel voisin de celui du palier de diffusion.

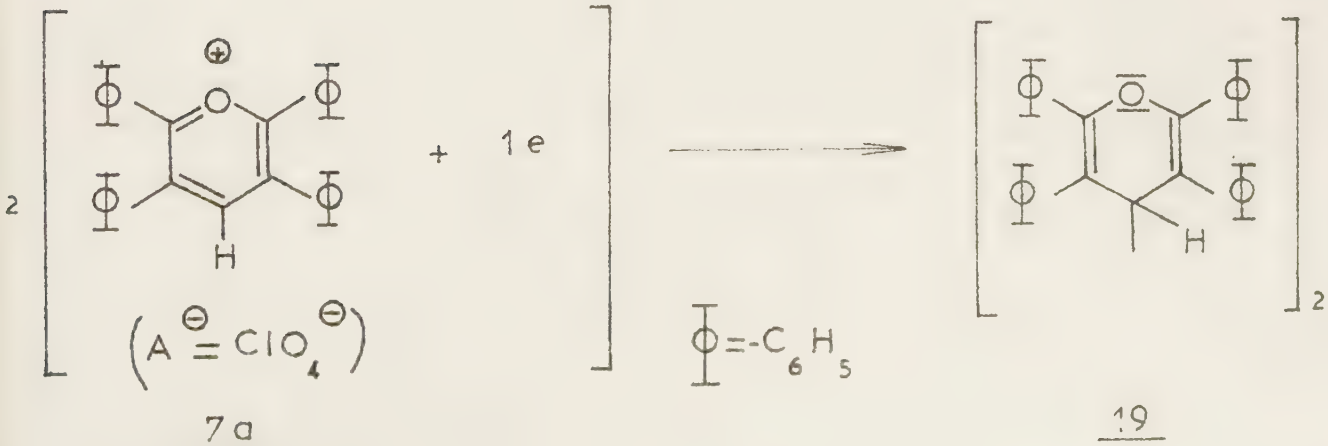
En outre, pour qu'elles soient préparatives, l'utilisation d'une électrode de platine de grande surface à la place de l'électrode tournante, s'est avérée nécessaire, en vue d'accroître la densité de courant dans le circuit.

II - Electrolyses à potentiel contrôlé.

1) Tétraphényl-2,3,5,6 pyrylium 7a :

Dans les conditions qui viennent d'être précisées, l'électrolyse de 7a effectuée à potentiel contrôlé à - 0,650 V, c'est-à-dire pratiquement sur le palier de diffusion, se manifeste par la décoloration de la solution. Dans le même temps, les mesures coulométriques indiquent l'échange d'un électron.

A la fin de la réaction, le traitement de la solution conduit presque quantitativement, au dimère 19, selon le schéma suivant :



Les données de l'analyse centésimale et la mesure de la masse moléculaire, s'accordent avec la structure d'un dimère.

Dans le spectre I.R. du composé 19, on observe comme pour les γ pyrannes précédents, vers 1680 cm^{-1} et 1150-1250 cm^{-1}, les bandes caractéristiques des éthers d'énols (5).

L'absorption U.V., (λ_{max} vers 250 nm, log ε_{max} (4,54)), du composé 19 est comparable à celle que l'on relève dans un dimère voisin, le triphényl-1,3,5 - 1',3',5' bis γ pyranne, (λ_{max} 248 nm log ε_{max} (4,41)) (1).

Enfin, le singulet comptant pour deux protons (δ = 4,3ppm), que l'on note dans le spectre R.M.N. du composé 19, a été attribué aux deux protons équivalents présents sur les sommets γ .

Par ailleurs, l'oxydation du dimère 19 par le chlorure ferrique en chloroferrate de pyrylium correspondant, (89 %), confirme que le squelette carboné de départ n'a pas été modifié.

Un type de réduction chimique apparenté à la réduction électrochimique, était l'action du zinc dans l'acide acétique. Dans le cas du pyrylium tétraphénylé 7a, elle conduit, selon un processus à un électron, déjà observé, sur les sels de pyrylium alcoylés, au même dimère 19.

Il est à remarquer, que le dimère 19 , résulte du doublement symétrique du radical intermédiaire par les sommets γ . En revanche, la formation de composés dissymétriques, provenant de la réaction du radical sous la forme mésomère 20, n'est pas observée. Ceci tient, évidemment, à l'encombrement stérique introduit sur les sommets α par les substituants phényles.

2) Méthyl-4 tétraphényl-2,3,5,6 pyrylium 7b :

Lorsque le sommet γ du cycle pyrylium est substitué par un reste méthyle (cas de 7b), la réduction électrochimique ne conduit plus aux mêmes résultats.

Dans ce cas, après réduction à potentiel contrôlé à - 0,950 V et traitement de la réaction, on recueille un mélange complexe. De ce mélange, on isole, d'une part, le γ pyranne 8b (23 %), d'autre part, un autre composé que nous avons identifié à la penténedione 22, déjà décrite (14 %) (2).

L'analyse des courbes intensité-potentiel et les coulométries réalisées au cours de l'électrolyse du pyrylium méthylé 7b, indiquent un processus de réduction à un électron. Par analogie avec le cas du tétraphénylpyrylium 7a, on peut envisager comme première étape de la réaction, la formation du radical 21b.

Or, la penténedione 22 effectivement isolée, est du même degré d'oxydation que le cation pyrylium 7b, alors que le γ pyranne 8b, correspond à une réduction à deux électrons. L'obtention de ces deux produits, amène donc à penser que tout se passe ici, comme s'il y avait dismutation du radical 21b.

On pourrait envisager que cette dismutation conduise à la formation d'une espèce plus réduite, le carbanion 23. Celui-ci, par arrachement d'un proton à l'eau résiduelle toujours présente dans l'acétonitrile, fournirait le γ pyranne 8b, selon le schéma de la figure 2.

A côté du γ pyranne 8b, on obtient la penténedione 22, qui correspond formellement à une hydrolyse du sel de pyrylium. C'est donc, que parallèlement au carbanion 23, devrait se former, lors de la dismutation du radical, une espèce de même degré d'oxydation que le cation pyrylium.

Il ne semble cependant pas, qu'il puisse s'agir du cation pyrylium lui-même. En effet, on devrait alors observer une réduction de celui-ci à l'électrode, c'est-à-dire, finalement un processus à deux électrons, conduisant uniquement au γ pyranne 8b.

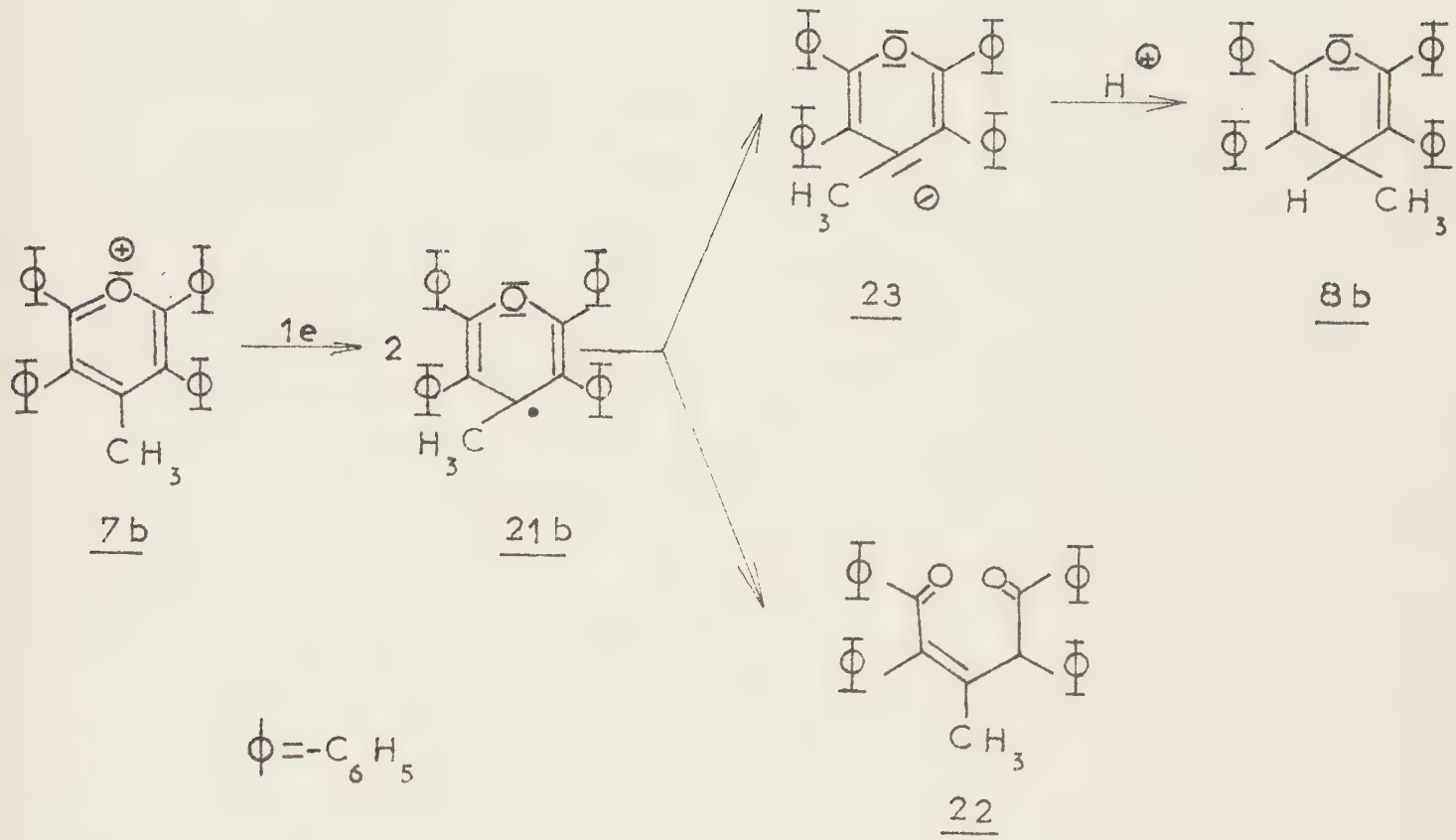


figure 2

Par ailleurs, on ne peut pas envisager que la pentènedione 22 résulte de l'hydrolyse du cation pyrylium par l'eau résiduelle présente dans le solvant. En effet, cette hydrolyse devrait prendre lieu dès la dissolution du pyrylium dans l'acétonitrile, ce qui n'est pas le cas.

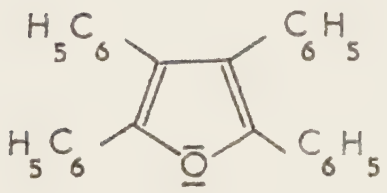
Nous ne pouvons présenter actuellement aucun mécanisme, susceptible d'expliquer la formation simultanée du γ pyranne 8b et de la pentènedione 22, lors de la réduction à un électron du pyrylium 7b.

3) Pentaphényl-2,3,4,5, pyrylium 7c.

La réduction électrochimique prend un autre aspect, lorsque l'on introduit un substituant phényle sur le sommet γ du cycle pyrylium (cas de 7c).

Comme c'était le cas avec les sels de pyrylium précédents, les coulométries et l'analyse de la courbe intensité-potentiel, indiquent qu'il s'agit encore d'une réduction à un électron.

En revanche, lors des électrolyses à potentiel contrôlé à - 0,850 V, se développe une intense coloration rouge brun de la solution. Cette coloration disparaît instantanément au contact de l'oxygène atmosphérique. Le traitement de la réaction conduit à un mélange extrêmement complexe, à partir duquel le seul composé isolable et en faibles rendements, est le tétraphénylfuranne 24 (6) (1 à 2 %).



24

On peut supposer que le produit primaire de la réduction à un électron du pyrylium pentaphénylé 7c, est encore le radical du type 21c. Etant donné la coloration de la solution et son intensité, on peut penser que c'est le radical 21c, qui est effectivement présent dans la cellule d'électrolyse.

Une confimation de cette hypothèse est apportée par la

résonance paramagnétique électronique. L'enregistrement du spectre de RPE a été effectué dans une cellule d'électrolyse (7), dont le compartiment cathodique traverse la cavité du spectromètre : on détecte un signal qui apparaît sous la forme d'un pic de seize raies, dont la largeur est d'environ 12 gauss.

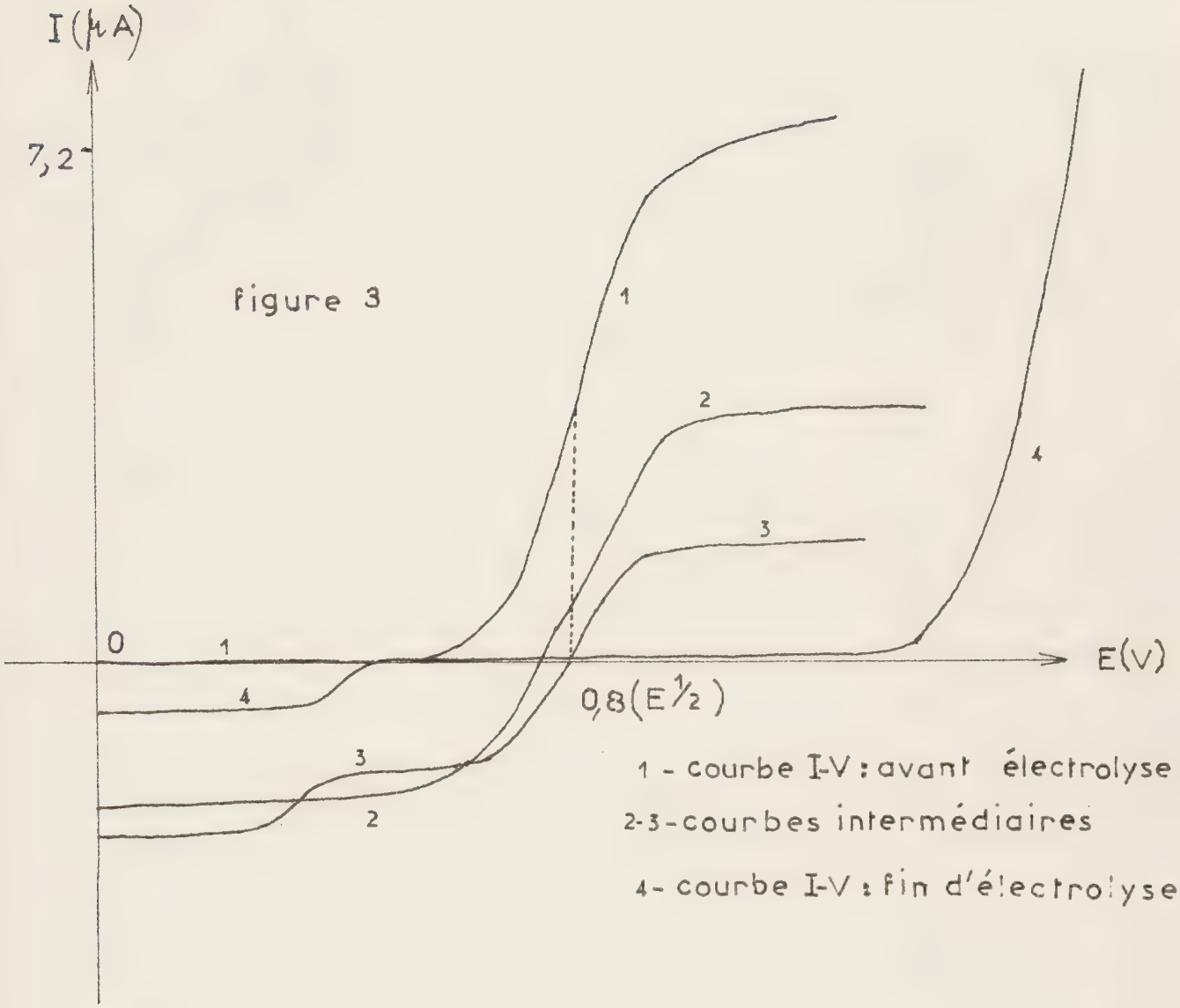
Une autre confirmation de la présence en solution du radical libre 21c, vient de l'analyse des courbes voltampérométriques.

En effet, les courbes intensité-potentiel du composé 7c, se déforment au cours de l'électrolyse. On constate que :

La vague en réduction s'abaisse, ce qui correspond à la disparition du sel de pyrylium 7c, en même temps qu'une vague d'oxydation apparaît pratiquement au même potentiel de demi vague $E_{\frac{1}{2}} = -0{,}8$ V. Ceci montre que le produit résultant de la réduction du pyrylium 7c, est susceptible d'être réoxydé en celui-ci.

Néanmoins, si l'on voit bien se former au-dessous de l'axe des potentiels la courbe d'oxydation du radical, il apparaît que ce dernier n'est pas stable dans le milieu utilisé. La hauteur de sa vague d'oxydation est, en effet, très inférieure à la diminution de hauteur de la vague de réduction du sel de pyrylium 7c, comme le montre la figure 3.

On note, de même, une disparition progressive du radical 21c après réduction complète du sel de pyrylium 7c.



La première étape de la réduction du pyrylium 7c, consiste donc en la fixation d'un seul électron, avec formation d'une espèce radicalaire 21c, suffisamment stable pour être caractérisée par R.P.E. Cette stabilité tient probablement, d'une part, à l'effet stérique dû à l'encombrement des substituants phényles, qui diminuent sa réactivité, et d'autre part, au fait, que l'électron célibataire peut être délocalisé sur l'ensemble de ces groupements.

Toutefois, nous observons vis-à-vis de l'oxygène ou de l'eau atmosphérique, une réactivité élevée du radical libre 21c. Celle-ci se traduit après traitement de la solution d'électrolyse, qui contient le radical par une résinification intense. Le mélange de produits auquel on aboutit finalement, (plusieurs taches en chromatographie sur couches minces), conduit, comme on l'a déjà mentionné, à l'isolement d'un seul produit défini, le tétraphénylfuranne 24 (1 à 2 %).

Discussion.

L'étude du comportement électrochimique des sels de pyrylium 7a, 7b et 7c, amène un certain nombre de constatations.

Dans les trois cas, il s'agit d'une réduction à un électron et, on peut supposer que l'espèce primaire est un radical libre, de type 21.

Les différences, qui apparaissent dans le comportement à l'électrode des trois pyrylium 7a, 7b, 7c, mettent bien en évidence l'influence de la nature du substituant fixé sur le sommet γ, sur l'évolution ultérieure du radical.

Il est à noter, que de manière assez inattendue, c'est dans le cas du composé pentaphénylé 7c, où le radical est le plus stable, que la réaction est la moins nette, du point de vue de la nature des produits formés. Ceci tient au fait que le radical, s'il est relativement stable dans la cellule d'électrolyse, se dégrade instantanément au contact de l'atmosphère.

PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE II

1) Appareillage électrochimique.

Les électrolyses à potentiel contrôlé, ont été effectuées dans une cellule d'une contenance de 400 ml environ, dans laquelle plongent une électrode de travail, qui est une feuille de platine d'une surface de 90 cm^2, une électrode auxiliaire, constituée par un fil de cuivre, une électrode de comparaison et l'arrivée d'un tube adducteur d'azote. Ce gaz, (azote "R" dont les traces d'oxygène sont éliminées par passage sur cuivre réduit, dans un four à 600°), est destiné à saturer la solution d'électrolyse et l'atmosphère de la cellule, pour toutes les manipulations qui sont ainsi effectuées en l'absence d'oxygène. Les compartiments de l'électrode auxiliaire et de l'électrode de comparaison, sont isolés de la solution d'électrolyse, par des disques de verre fritté au moyen d'un dispositif décrit dans (8).

Les points de fusion instantanée ont été déterminés par projection sur bloc chauffant Maquenne ou Köfler.

- Les spectres I.R. des différents composés, en suspension dans KBr ou dans l'huile de vaseline ont été enregistrés avec un spectrographe Perkin-Elmer, modèle 137.
- Les spectres d'absorption U.V. - visible - ont été enregistrés avec un spectrographe Cary, modèle 11.
- Les enregistrements R.M.N. ont été effectués sur un spectrographe VARIAN A 60, en solution dans $CDCl_3$, avec le tétraméthylsilane comme référence interne.
- Les analyses élémentaires ont été effectuées au Laboratoire de Microanalyse de la société Roussel-Uclaf ou au Laboratoire de Microanalyse du C.N.R.S., que nous sommes heureux de pouvoir remercier ici.
- Le spectre de résonance paramagnétique électronique a été effectué, sur un spectromètre VARIAN, par le Laboratoire d'Electrochimie organique du Centre Nucléaire de Grenoble, du Professeur G. CAUQUIS, auquel nous adressons nos remerciements.

Pendant l'électrolyse, l'électrode de travail est portée au potentiel choisi, au moyen d'un potensiostat TACUSSEL ASA 100, relié aux trois électrodes. Les quantités d'électricité sont mesurées par un intégrateur électronique TACUSSEL IG3, placé en série dans le circuit d'électrolyse. L'agitation de la solution est assurée par un agitateur magnétique.

La même cellule est employée pour l'étude des courbes voltampérométriques. L'électrode de travail est alors une électrode tournante de platine poli, constituée par la section d'un fil de platine de diamètre Ø = 1 mm, soudé dans l'axe d'un tube de verre de 7 mm de diamètre (8). Cette électrode traverse le couvercle de la cellule par l'intermédiaire d'un joint de mercure, lui permettant, ainsi, de tourner sur elle-même, à la vitesse de 600 t/mn.

Les courbes voltampérométriques sont tracées au moyen d'un polarographe TACUSSEL, type P.R.G. 1, relié aux trois électrodes.

Dans tous les montages électriques, le potentiel est mesuré par un millivoltmètre TACUSSEL, type S.S.E., relié à l'électrode de travail et à l'électrode de comparaison.

L'électrode de comparaison fonctionnant dans l'acétonitrile, est obtenue par oxydation anodique d'un fil d'argent. Elle correspond au système Ag/Ag^{+} $10^{-2}M$ (8).

2) <u>Traitement de l'acétonitrile utilisé en électrochimie</u> :

L'acétonitrile commercial, qualité technique, est débarrassé de ses impuretés acides, par agitation sur CO_3Na_2, pendant 12 heures. Le benzène qu'il contient souvent en proportion variable, est éliminé par distillation azéotropique en présence d'eau. Le reste du solvant est alors distillé. Les fractions de tête sont

éliminées, jusqu'à ce que l'acétonitrile recueilli ne présente plus aucune absorption à 250 nm, en lumière ultra-violette. On lui ajoute alors du perchlorate de lithium anhydre en concentration 10^{-1}M. La solution est ensuite déshydratée, par passage sur tamis moléculaire LINDE 4 Å. Après quelques jours de contact sur ce desséchant, la concentration en eau de la solution est inférieure à $5 10^{-3}$M. (Dosage effectué par la méthode de KARL FISCHER).

L'acétonitrile est conservé en présence de desséchant, dans des colonnes de verre, et est versé à l'abri de l'air, dans la cellule d'électrolyse.

I - Réduction cathodique du perchlorate de tétraphényl-2,3,5,6 pyrylium 7a (A^- : ClO_4^-), dans l'acétonitrile, en milieu non tamponné.

Dans une cellule d'électrolyse, on dissout 0,3 g de tétraphényl-2,3,5,6 pyrylium 7a dans 150 ml d'acétonitrile, chargé d'électrolyte.

Le potentiel de la cathode est porté à - 0,650 V (Référence Ag/Ag^+ 10^{-2}M) pendant une heure. Au bout de ce temps, le courant cathodique a chuté de 90 mA à 0,3 mA. On observe une décoloration de la solution, de jaune en jaune pâle, et l'apparition d'un précipité incolore. La coulométrie indique le gain de 1,04 électron par molécule de sel de pyrylium.

A la fin de l'électrolyse, la solution est versée dans 200 ml d'eau. Le précipité formé est repris par l'éther, puis lavé à l'eau pour éliminer l'électrolyte. La solution éthérée, séchée sur SO_4Mg anhydre, est évaporée à sec. On recueille, après cristallisation et lavage à l'éthanol, 0,220 g de dimère 19, R^{dt} (93 %), cristaux incolores, $F_{inst.}$: 220-230° (déc).

TETRAPHENYL-2,3,5,6 - 2',3',5',6', bis γ PYRANNE 19 .

Le dimère 19 est purifié par passage sur gel de silice 0,05-0,2 mm "MERCK". On recueille des cristaux incolores $F_{inst.}$: 227-230° (déc).

- Analyse : $C_{58}H_{42}O_2$ -

Cal (%)	:	C 90,35	H 5,49
Tr	:	90,09	5,73

- Masse moléculaire (cryoscopie dans le benzène) :

Cal	:	770,9
Tr	:	870

- Spectre I.R. (huile de vaseline) : bandes à 1680 (ν d'éther dénol) 1640 - 1580 . 1250 - 1140 cm^{-1} (ν éther vinylique).

- Spectre U.V. : (cyclohexane) : λ_{max}, nm, ($\log \varepsilon_{max}$) : 250(4,54) - 300(4,25) - 330(3,54).

- Spectre de R.M.N. ($CDCl_3$) : multiplet (40H) de 6,7 à 7,3 ppm (protons aromatiques)
singulet (2H) : 4,3 ppm (protons tertiaires).

Réduction du perchlorate de tétraphényl-2,3,5,6 pyrylium 7a (A^- : ClO_4^-) par le zinc, dans l'acide acétique.

A une solution de 0,088 g de tétraphényl-2,3,5,6 pyrylium 7a, dans 10 ml d'acide acétique à 30 % d'acétonitrile, on ajoute alors du zinc préalablement activé en grand excès. On maintient dix minutes à 100°. Au bout de quelques minutes, un produit incolore précipite. Après avoir ajouté de l'eau, on extrait au benzène, et lave la phase organique à l'eau, puis avec une solution de bicarbonate de sodium à 10 %. Après lavage à

l'eau et séchage sur SO_4Mg, la solution est évaporée. On recueille après cristallisation et lavage à l'éthanol et l'éther isopropylique, 0,041 g de cristaux incolores. R^{dt} (58 %), $F_{inst.}$: 220-230° (déc). Ce produit a été identifié par spectre I.R. avec le dimère 19 isolé par électrochimie.

Propriétés chimiques du dimère 19 :

Oxydation par le chlorure ferrique dans l'acide acétique.

A une suspension de 0,093 g de dimère 19 dans un mélange de 0,2 ml d'anhydride acétique, et 2,4 ml d'acide acétique, on ajoute 0,8 g de Cl_3Fe. Au bout de quelques minutes, des cristaux jaune orangé précipitent. On maintient dix minutes à 100°.

Après lavage à l'acide acétique, on obtient 0,126 g de cristaux jaune orangé, R^{dt} (89 %), $F_{inst.}$: 253-254° (déc), que nous avons identifiés à un échantillon authentique de chloroferrate de tétraphényl-2,3,5,6 pyrylium 7a (2).

II - Réduction cathodique du perchlorate de méthyl-4 tétraphényl-2,3,5,6 pyrylium 7b (A^- : ClO_4^-) dans l'acétonitrile en milieu non tamponné.

Dans une cellule d'électrolyse, 0,4 g de pyrylium 7b, sont dissous dans 50 ml d'acétonitrile chargé en électrolyte. La cathode de platine est portée au potentiel de - 0,950 V pendant toute la durée de l'électrolyse. La coulométrie indique un gain de 1,006 e par molécule de pyrylium 7b.

La solution d'électrolyse est versée dans l'eau et reprise à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau. Après séchage sur SO_4Mg, la solution est évaporée. On recueille, après chromatographie, des résines de la réaction sur gel de silice "MERCK" 0,05-0,2 mm.

0,074 g de γ pyranne 8b (23 %), identifié par spectre I.R. et point de fusion en mélange.

0,045 g de cristaux incolores (14 %), F_{inst} : 154-158° (déc) identifié par spectre I.R., à la pentènedione 22 (2).

III - Réduction cathodique du perchlorate de pentaphényl 2,3,4,5,6 pyrylium 7c (A^- : ClO_4^-) dans l'acétonitrile en milieu tamponné.

Dans une cellule d'électrolyse, on dissout 0,056 g de pentaphényl-2,3,4,5,6 pyrylium 7c, dans 100 ml d'acétonitrile chargé en électrolyte.

Le potentiel de la cathode est porté progressivement à -0,850 V pendant toute la durée de l'électrolyse. Au bout de quelques minutes, se développe, dans la solution, une coloration, qui passe du jaune au jaune intense, puis au rouge brun, vers la fin de l'électrolyse. Dès que la solution est au contact de l'oxygène atmosphérique, on observe une décoloration de celle-ci en jaune pâle.

La solution d'électrolyse est versée dans l'eau. Après extraction à l'éther et lavage à l'eau, la solution est séchée sur SO_4Mg, puis évaporée. Après chromatographie sur gel de silice "MERCK" 0,05-0,2 mm, on isole le tétraphénylfuranne 24 (6), avec de très faibles rendements (1 à 2 %).

L'électrolyse effectuée à potentiel contrôlé à - 0,850 V, dans la cavité résonnante d'un spectromètre paramagnétique électronique, permet d'enregistrer un signal qui apparaît sous la forme d'un pic de 16 raies, dont la largeur est d'environ 12 gauss.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

(1) - A.T. BALABAN, C. BRATU, C.N. RENTEA. Tetrahedron, 20, 265 (1964).

(2) - J.J. BASSELIER, Thèse (Paris) (1961).

(3) - G. CHARLOT, J. BADOZ-LAMBLING et B. TREMILLON, "Les réactions électrochimiques", Masson et Cie, Paris, 1959, p. 137.

(4) - G. FAUVELOT, Thèse (Paris), (1967).

(5) - K. NAKANISHI, Infrared absorption spectroscopy practical, p. 37.

(6) - J. AUBRY, Thèse, (Paris), (1957).

(7) - Voir une description de cette cellule dans : J.P. BILLON, G. CAUQUIS, J. COMBRISSON, J. Chim. Phys., (1964), p. 374.

(8) - J.P. BILLON, J. Electroanal. Chem., 1, 486, (1960).

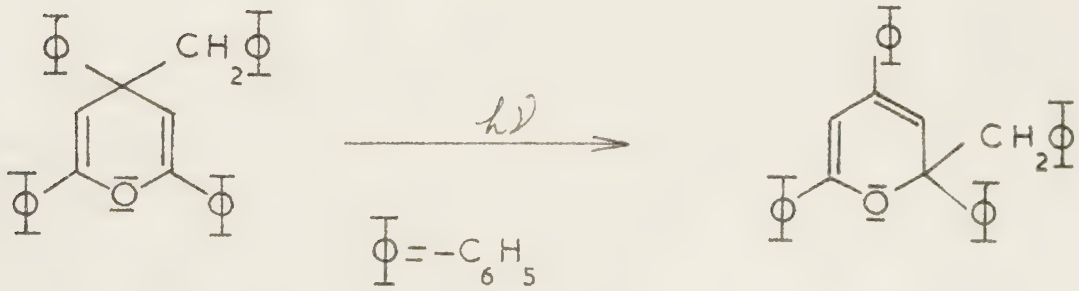
CHAPITRE III

INTRODUCTION.

Une part importante des travaux effectués au Laboratoire, est dévolue à l'étude des réactions photochimiques, qu'il s'agisse des réactions de l'oxygène photochimiquement excité, ou qu'il s'agisse des transformations que subissent les produits organiques sous l'action de la lumière. Dans le cadre de ces recherches, l'étude du comportement des composés pyranniques vis-à-vis de la lumière, présentait un intérêt tout particulier.

En effet, on pouvait envisager, d'une part la photo-oxydation des dérivés α pyranniques, qui possèdent un enchaînement diénique conjugué. D'autre part, l'existence d'une tautomérie de valence α pyranne-diénone , provoquée par irradiation, a été mise en évidence dans quelques rares exemples (1).

Par ailleurs, DIMROTH, a observé une isomérisation photochimique du benzyl-4 triphényl-2,4,6 γ pyranne en le benzyl-2 triphényl - 2,4,6 α pyranne (2). (Cf. schéma ci-dessous).



Pour notre part, nous avons étudié le comportement photochimique du γ pyranne tétraphénylé 8a. Ce composé a été choisi du fait du rendement satisfaisant avec lequel on pouvait l'obtenir.

L'étude des dérivés méthylé 8b et phénylé 8c correspondants, d'accès plus difficile, a été laissée de côté pour l'instant.

I - IRRADIATION DU TETRAPHENYL-2,3,5,6 γ PYRANNE 8a

1) Irradiation directe.

Des résultats récemment obtenus au Laboratoire (3), laissent supposer que l'isomérisation photochimique d'un γ pyranne en un α pyranne observée par Dimroth et rappelée plus haut, s'effectue selon un mécanisme concerté. La possibilité qu'un même type de photoisomérisation puisse se produire dans le cas du γ pyranne tétraphénylé 8a, nous incitait à étudier le résultat de l'irradiation directe de ce composé.

En fait, on constate alors que le γ pyranne 8a se dégrade lentement, sans qu'il soit possible d'isoler un produit défini.

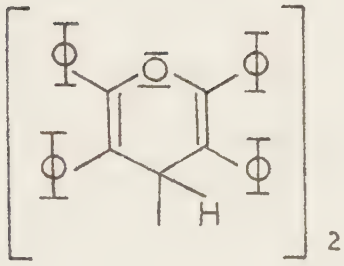
2) Irradiation sensibilisée.

Devant ce résultat, nous avons tenté l'irradiation sensibilisée du γ pyranne 8a.

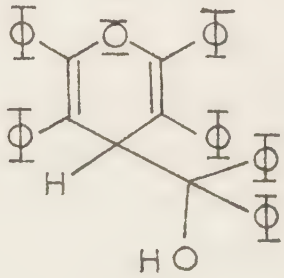
Nous avons choisi comme sensibilisateur, la benzophènone qui présente une absorption U.V. nettement décalée vers les grandes longueurs d'onde, par rapport à celle du γ pyranne 8a. La benzophénone offre, en outre, l'avantage de posséder un état triplet d'énergie élevée, obtenu avec un rendement quantique proche de l'unité. Enfin, tous risques de photooxygénation et de photoréduction éventuelles ont été évités, en opérant à l'abri de l'air et dans un

solvant peu donneur d'hydrogène, tel que le benzène.

Dans ces conditions, l'irradiation de 8a, à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure haute pression (SP 500 "PHILIPS") provoque une disparition rapide du γ pyranne. Après résolution du mélange réactionnel sur chromatographie préparative, on isole deux composés. En premier lieu, on obtient le dimère 19, $F_{inst.}$: 227-230°, R^{dt} (10 %), composé que nous avons identifié à un échantillon authentique, préparé par voie chimique et électrochimique (Cf. chapitre II). Ensuite, on recueille un alcool pour lequel nous proposons la structure 27.



19



27

Φ = $-C_6H_5$

II - STRUCTURE DU DERIVE HYDROXYLE 27.

Les données de l'analyse élémentaire, ainsi que la masse moléculaire de ce composé, s'accordent avec la formule brute d'un produit résultant de l'addition d'une molécule de benzophénone sur une molécule de γ pyranne 8a. Une confirmation

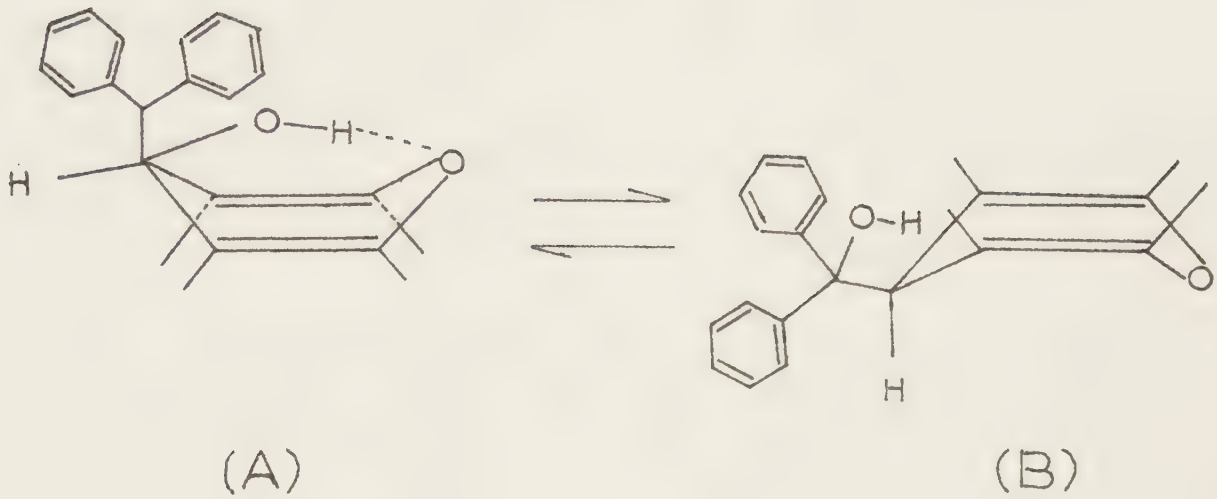
est d'ailleurs apportée, par la thermolyse du carbinol 27. Celui-ci, en effet, soumis à l'action de la chaleur, conduit au γ pyranne 8a, R^{dt} (28 %) et à la benzophénone R^{dt} (27 %).

Dans le spectre U.V. du composé 27, l'absorption que l'on relève vers (λ_{max}, 270 nm, log ε_{max}(4,13)), comparable à celle des γ pyrannes 8a, 8b, 8c, (Cf. chapitre I), s'accorde, par suite, avec la structure proposée.

On observe, dans le spectre I.R. du carbinol 27, vers 3540cm^{-1}, une bande hydroxyle. La vibration relevée, par ailleurs, vers 1640 cm^{-1}, c'est-à-dire dans la région d'absorption des cétones, apparaît, toutefois, trop peu intense pour être attribuée à une bande carbonyle. Elle s'accorde plutôt, comme nous l'avions déjà observé pour les γ pyrannes précédents (Cf. chapitre I), avec la présence d'un groupement d'éther d'énol (2). Une confirmation en est apportée par les bandes caractéristiques que l'on note vers 1140-1230 cm^{-1}(4).

Il est à remarquer que la vibration observée à 1640 cm^{-1}, apparaît à une position relativement basse, pour un γ pyranne, par comparaison avec la valeur de 1680 cm^{-1} relevée pour les γ pyrannes 8a, 8b, 8c (cf. chapitre I). Ce léger déplacement de la bande éther d'énol dans le spectre I.R. du carbinol 27, a probablement pour origine une chélation interne, comme le suggère l'étude des modèles de Dreiding.

L'examen des modèles de Dreiding montre, comme c'était le cas pour le γ pyranne 8c (cf. chapitre I), que le carbinol 27 est en équilibre conformationnel entre deux formes "papillon" A et B.



La conformation (B), dans laquelle le groupement diphényle est équatorial, apparaît stériquement défavorisée (cf. chapitre I). En revanche, la conformation (A), est probablement la plus stable. Elle est telle, en outre, que l'hydroxyle est suffisamment proche de l'oxygène hétérocyclique, pour former une chélation intramoléculaire.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué des mesures infra-rouge en solution dans CCl_4, à différentes concentrations. On observe, dans la région des hydroxyles, lorsque la concentration de la solution est $C = 10^{-4}$ M/l, un épaulement très peu marqué vers 3530 cm^{-1} et une bande assez fine vers 3570 cm^{-1}, la bande OH libre restant difficile à localiser.

Pour une concentration plus faible $C = 5 10^{-4}$ M/l, l'intensité de la bande située à 3530 cm^{-1}, diminue légèrement, alors que celle relevée à 3570 cm^{-1} n'est pas modifiée.

Pour une concentration plus basse encore ($C = 5 10^{-5} M/l$), on constate que la bande à 3570 cm^{-1} est toujours présente, alors que l'épaulement à 3530 cm^{-1} a totalement disparu.

Nettement affecté par l'effet de la dilution, l'épaulement situé à 3530 cm^{-1} correspond probablement à une chélation intermoléculaire. En revanche, la bande à 3570 cm^{-1} a été attribuée à une bande d'association intramoléculaire, ce qui confirmerait notre hypothèse.

Dans le spectre de R.M.N. du carbinol 27, on observe (δ = 3,1 ppm), un proton échangeable avec D_2O, que nous avons attribué à un hydroxyle. Le singulet, comptant pour un proton (δ = 5 ppm), en accord avec un proton tertiaire, est compatible avec la structure proposée.

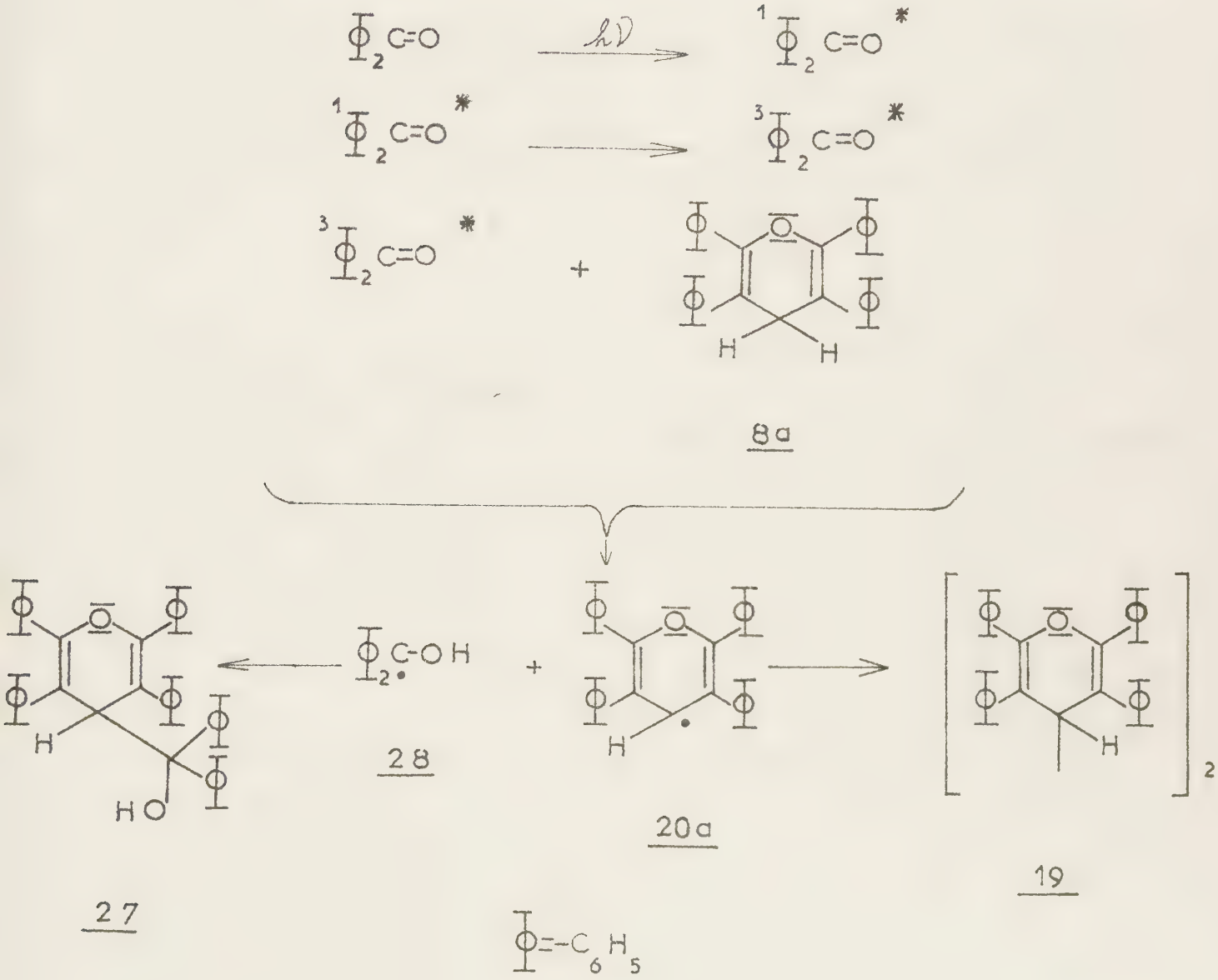
III - DISCUSSION.

L'obtention des composés 19 et 27 par irradiation sensibilisée à la benzophénone du γ pyranne 8a, ne semble pas correspondre à un transfert d'énergie du sensibilisateur vers le γ pyranne. Elle tend plutôt à suggérer un processus comparable à celui qui est invoqué pour expliquer les pinacolisations photochimiques classiques (5).

En effet, en vue de rendre compte de la formation du carbinol 27, on peut supposer que la molécule de benzophénone excitée par la lumière à l'état triplet, arrache un hydrogène au γ pyranne 8a. Le radical libre 20a, qui en résulte, peut évoluer ensuite de deux façons différentes :

- soit, par doublement, pour conduire au dimère 19. Ce composé avait déjà été isolé par voie chimique et électrochimique (cf. chapitre II) et il avait été montré à cette occasion, qu'il résultait du doublement du radical 20a.

- soit par addition sur le radical 28, issu de la benzophénone, pour conduire au carbinol 27, selon le schéma suivant :



PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE III

Toutes les irradiations ont été effectuées à l'aide d'une lampe SP 500"Philips", à faisceau dirigé et équipée complètement en quartz.

Irradiation du tétraphényl-2,3,5,6 γ pyranne 8a dans le benzène, sous azote en présence de benzophénone.

Dans une fiole à irradier en verre de 50 ml, on dissout 0,1 g de γ pyranne 8a et 0,250 g de benzophénone dans 30 ml de

- Les points de fusion instantanée ont été déterminés au bloc chauffant Kofler ou de Maquenne.
- Les spectres I.R. des différents composés en solution ou en suspension dans KBr, ont été enregistrés avec un spectrographe Perkin-Elmer, modèle 221 ou 257.
- Les spectres d'absorption U.V.-visible ont été enregistrés avec un spectrographe Cary modèle 11.
- Les spectres de R.M.N. ont été réalisés avec un spectrographe VARIAN A 60 ou VARIAN HA 100 (pour le produit 31) en solution dans $CDCl_3$, CCl_4 ou C_6D_6, avec le tétraméthylsilane comme référence interne.
- Les analyses élémentaires ont été effectuées au Laboratoire de Microanalyse du C.N.R.S., ou aux Laboratoires de Microanalyse de la société Roussel, que nous sommes heureux de pouvoir remercier ici.
- Les chromatographies sur couche mince ont été réalisées sur des plaques de gel de silice "MERCK" GF 254 (épaisseur : 1 mm).
- Les spectres de masse ont été effectués au Laboratoire du Sercice "Analyse et Mesures" de la DETN du Gaz de France, sur un spectromètre Atlas KRUPP, modèle CH 4. Ils sont dus à l'obligeance de M. VALDENER, que nous remercions vivement.

benzène pur pour spectroscopie "MERCK". La solution jaune pâle est purgée vingt minutes par de l'azote passé sur du cuivre à 600°. On arrête le barbotage et bouche sous azote. La fiole est ensuite disposée dans une cuve à faces planes, avec refroidissement par circulation d'eau.

La réaction a été suivie par chromatographie en couches minces. Au bout d'une heure, le produit de départ a complètement disparu. La solution benzénique jaune intense est évaporée à sec. La résine obtenue est chromatographiée sur plaques préparatives de 2mm, recouvertes de gel de silice "MERCK", et préalablement activées.

Après élution au benzène, on isole :

0,043 g de l'alcool 27 cristaux incolores, R^{dt} (29 %).
$F_{inst.}$: 174-176° (déc).

0,011 g cristaux incolores de dimère 19 (11 %).
$F_{inst.}$: 220-230°, identifié avec un échantillon authentique, préparé par électrochimie.

HYDROXYBENZYDRYL-4 TETRAPHENYL-2,3,5,6-γ PYRANNE 27:

- Analyse (acétonitrile) $C_{42}H_{32}O_2$: Cal (C%) : C 88,7 H 5,67
  Tr : 89,00 5,7
- Masse moléculaire (cryoscopie dans le benzène) : Cal : 570,47 Tr : 482
- Spectre I.R. (KBr) : bandes à 3540 cm^{-1} (ν OH). 1640 cm^{-1} - 1610 - 1600 - 1580 cm^{-1}.
- Spectre U.V. (éther) : λ_{max}, nm ($\log \varepsilon_{max}$) 235 (4,44) - 270 (4,13) - 290 (4) - 330 (3,20).

Spectre de R.M.N. (C_6D_6) : multiplet(30H) ,7ppm (protons aromatiques)

singulet (1H) ,5,1 ppm (proton tertiaire)

singulet (1H) ,3,2 ppm (proton hydroxyle) échangeable avec D_2O.

Thermolyse de l'alcool 27.

Dans un tube contenant 0,072 g d'alcool, on chauffe jusqu'à la fusion. Le liquide jaune qui apparaît laisse place, par refroidissement, à une masse jaune. Une chromatographie sur plaque préparative de 1 mm, recouverte de gel de silice "MERCK", permet d'isoler, après élution (cyclohexane à 30 % benzène) :

- 0,0136 g de γ pyranne 8a, $F_{inst.}$: 220° (déc) (28 %) identifié par spectre I.R. à un échantillon authentique (cf. Chapitre I).
- 0,0189 g de benzophénone. Elle a été caractérisée par action de la dinitro-2,4 phénylhydrazine, suivie d'une chromatographie sur plaques préparatives de 1 mm. On recueille alors : élution (benzène) : 0,0124 g cristaux jaunes, $F_{inst.}$: 234° (27 %), identifiés par spectre I.R. à la dinitro-2,4 phénylhydrazone de la benzophénone.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

(1) - G. BÜCHI, N.C. YANG, J. Am. Chem. Soc., 79, 2318 (1957).

(2) - K. DIMROTH, K. WOLF, H. KROKE, Liebigs Annalen, 678,183 (1964).

(3) - F. FOURNIER, (communication personnelle).

(4) - Infrared Absorption spectroscopy practical p. 37, K. NAKANISHI.

(5) - Preparative organic photochemistry, A. SCHÖNBERG, p. 203. Springer Verlag, New-York 1968

CHAPITRE IV

I - IRRADIATION DE LA PENTAPHENYL-1,2,3,4,5, PENTADIENE-2,4 ONE-1 9c.

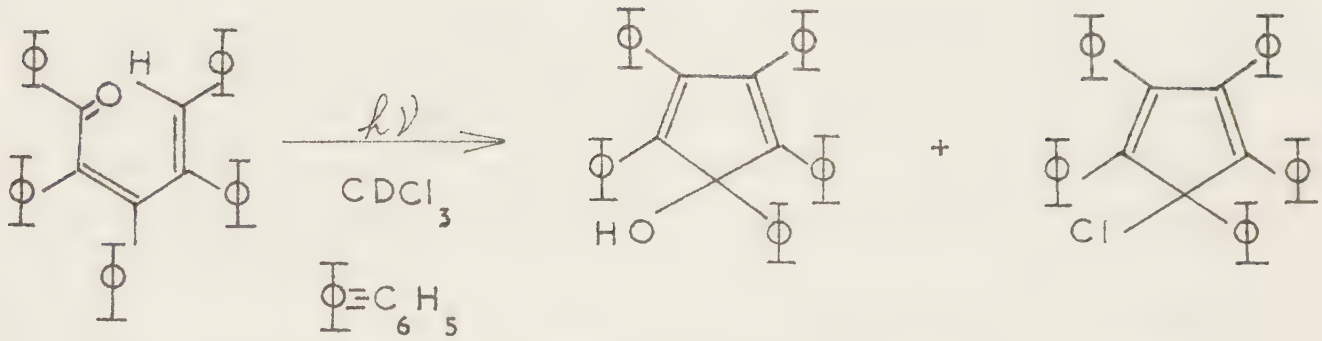
L'étude du comportement photochimique de la diénone 9c, n'a été effectuée que par irradiation directe. En effet, d'une part, la présence d'un groupe benzoyle dans la molécule laissait supposer qu'un sensibilisateur serait inutile, et, d'autre part, le spectre U.V. de la diénone 9c, recouvre celui de la benzophénone, ce qui rendait impossible une irradiation sélective du sensibilisateur.

C'est dans le benzène que les irradiations de la diénone 9c ont conduit aux résultats les plus intéressants. Cependant, étant donnée la possibilité qu'offrait la R.M.N. de suivre l'évolution de la réaction, nous avons été amenés à utiliser également le chloroforme deutérié, comme solvant. Les réactions particulières que l'on observe avec ce solvant, seront relatées en premier lieu.

1) Irradiation dans le chloroforme.

L'irradiation à l'aide d'une lampe SP 500 "Philips" de la diénone 9c, en solution dans le chloroforme, vers - 40°, sous atmosphère d'azote, conduit à un mélange complexe.

Après chromatographie préparative, on isole le cyclopentadiénol 12c et le chlorocyclopentadiène 12d, composés qui étaient déjà décrits (1).



9c 12c 12d

Le composé 12c, qui pouvait apparaître comme un des produits possibles de l'irradiation de la diénone 9c, ne résulte pas, en fait, d'une transformation photochimique directe. Nous avons pu montrer qu'il s'agit là de l'isomérisation acido-catalysée de la diénone 9c.

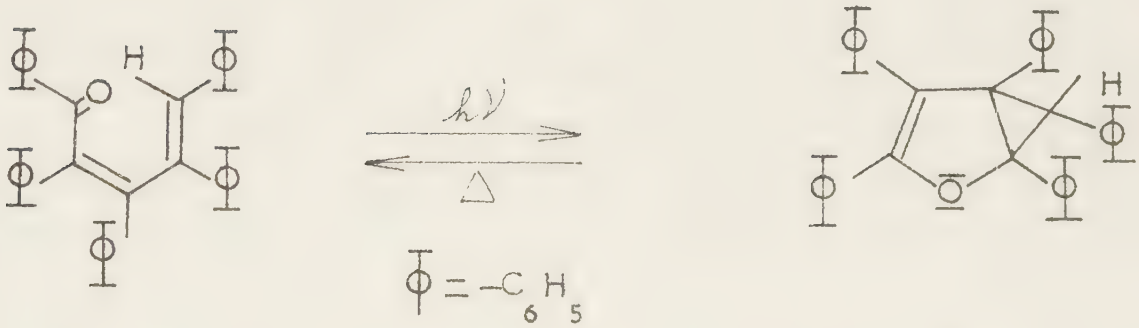
Nous avons constaté, en effet, que la diénone 9c, pouvait sensibiliser la photodégradation du chloroforme avec formation d'acide chlorhydrique. En présence de cet acide, la diénone 9c s'isomérise, selon le processus détaillé au premier chapitre, en pentaphénylcyclopentadiénol 12c.

Quant au chlorocyclopentadiène 12d, isolé au cours de l'irradiation de la diénone 9c, nous avons établi qu'il résulte d'une photochloruration du cyclopentadiénol 12c. Cette réaction particulière fait actuellement l'objet d'une étude approfondie au Laboratoire, et sera détaillée dans une publication ultérieure.

2) Irradiation dans le benzène.

Les risques de réactions secondaires que pouvait présenter le chloroforme, en tant que solvant d'irradiation, nous engageaient à lui préférer le benzène. Celui-ci, peu donneur d'hydrogène, présentait, en outre, l'avantage de ne pas être irradié, dans les conditions opératoires choisies ($\lambda > 300$ nm), ce qui nous assurait que seule la diénone 9c, serait affectée par la lumière.

L'irradiation de la diénone 9c a été conduite sous atmosphère d'azote avec une lampe "SP 500". Après chromatographie sur plaques préparatives, on isole à côté de résines incristallisables, un composé nouveau, $C_{35}H_{26}O$, $F_{inst.}$: 178-180°, R^{dt} (50 %), pour lequel nous proposons la structure bicyclique 29.



9c 29

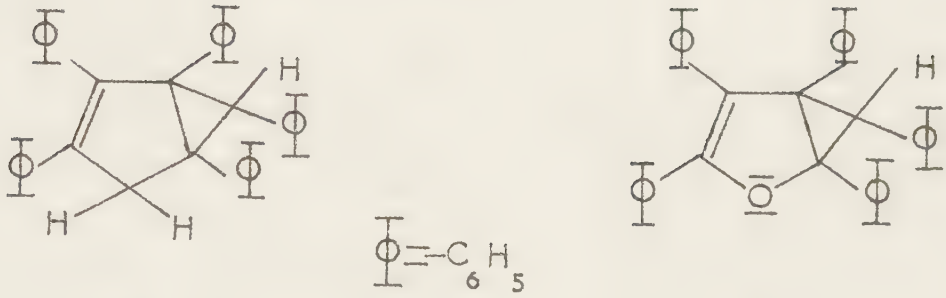
II - STRUCTURE DU COMPOSE BICYCLIQUE 29.

Ce sont les caractéristiques spectrographiques et les propriétés chimiques du composé issu de l'irradiation de la diénone 9c, qui nous ont permis de lui attribuer la structure bicyclique 29. Mentionnons en premier lieu, que l'analyse centésimale et le spectre de masse du composé 29, indiquent qu'il s'agit d'un isomère de la diénone pentaphénylée 9c. C'est, par ailleurs, ce que confirme le chauffage du composé 29, qui fournit la diénone initiale 9c, avec un rendement de 65 %.

Données spectroscopiques.

L'absence de fonctions carbonyles ou hydroxyles, ressort de l'examen du spectre I.R. du composé 29. Une bande peu intense, relevée vers 1640 cm^{-1}, peut être attribuée à la présence d'un groupement éther d'énol (2), donc en accord avec la structure proposée.

Dans le spectre R.M.N. du composé 29, à côté de 25 protons aromatiques (de 7 à 8 ppm), on observe la présence d'un singulet (δ = 3,6 ppm), comptant pour un proton. L'apparition à champ aussi élevé du signal de ce proton isolé, exclut qu'il s'agisse d'un hydrogène éthylénique ou d'un hydrogène porté par un carbone oxygéné. On peut, en revanche, comparer le déplacement chimique de ce proton benzylique δ 3,6 avec celui que l'on relève (3), pour le proton benzylique tertiaire (δ = 3,6 ppm) du pentaphénylbicyclohexène 30.



30 29

Un autre rapprochement est à effectuer entre les composés 29 et 30, qui est l'analogie de leurs absorptions ultraviolettes : λ_{max} 305 nm, log ε_{max} (3,88) pour le composé 29 ; λ_{max} 295 nm, log ε_{max} (3,92) pour le composé 30.

Ces caractéristiques spectroscopiques + présence probable d'une fonction éther d'énol d'après l'I.R. et analogies avec le bicyclohexène 30, d'après la R.M.N. et l'U.V. - amenaient à envisager, pour le produit étudié, la structure bicyclique 29, L'étude de ses propriétés chimiques et tout particulièrement de l'action de l'ozone, confirment cette hypothèse.

- Arguments chimiques.

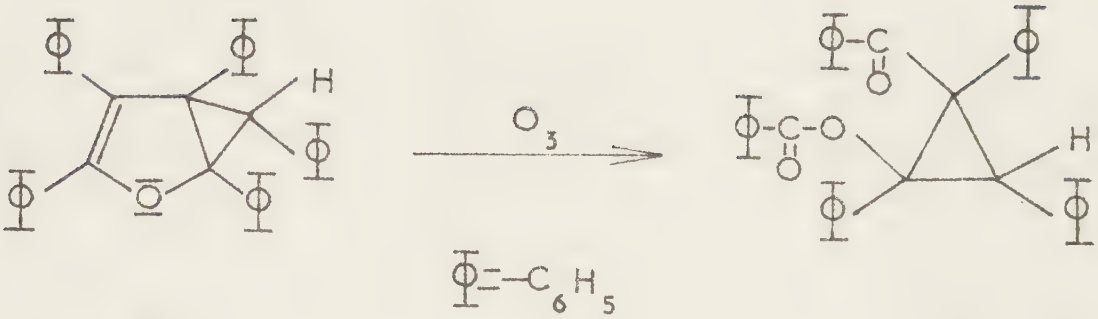
L'absence de fonction carbonyle dans le composé bicyclique 29, déjà indiquée par I.R., a été confirmée par l'action des hydrures métalliques. En effet, lorsque l'on traite le composé 29 par l'hydrure de lithium et d'aluminium, par exemple, on n'observe pas de réaction, ce qui écarte définitivement la présence d'un groupement carbonyle dans la molécule.

La structure bicyclique proposée 29 comporte un motif éther d'énol et un motif cyclopropanique, qui devaient être sensibles à l'hydrolyse acide.

En fait, il n'a pas été possible de réaliser une hydrolyse ménagée de l'un ou de l'autre de ces motifs. Si l'on utilise des techniques d'hydrolyse relativement douces, telles que le méthanol chlorhydrique à froid, le produit 29 reste inaltéré. Il faut recourir à des conditions acides, beaucoup plus vigoureuses (acide sulfurique dans l'acide acétique à chaud), pour observer une attaque du composé 29. Mais, celle-ci conduit alors à une dégradation de la molécule et à la formation d'un mélange, dont il n'est pas possible d'isoler un composé défini.

Nous avons alors envisagé d'effectuer une oxydation sélective de la double liaison présente dans le composé bicyclique 29. Nous l'avons donc soumis à l'action des oxydants classiques, tels que le permanganate de potassium dans l'acétone ou la pyridine, le tétracétate de plomb, le tétroxyde d'osmium. On constate alors que l'oxydation a bien lieu, mais qu'elle s'accompagne de la formation d'un mélange difficilement séparable. Ceci tient sans doute à ce que les produits initialement formés se dégradent dans les conditions utilisées (4).

Les essais infructueux précédents, nous ont fait préférer, comme moyen d'oxydation, l'ozone, réactif spécifique des doubles liaisons. L'action de l'ozone sur le composé bicyclique 29, conduit de nouveau à la formation d'un mélange complexe. Néanmoins, après une série de séparations chromatographiques, on peut isoler (R^{dt} 10 %), un composé défini auquel nous avons pu assigner la formule 31. L'obtention de cet ester cyclopropanique benzoylé au cours de l'ozonolyse du composé 29, confirme la structure bicyclique proposée pour celui-ci.



29 31

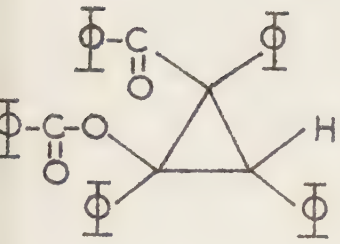
IV - STRUCTURE DU BENZOYL-BENZOYLOXY-TRIPHENYLCYCLOPROPANE 31.

Au composé résultant de l'ozonolyse du produit bicyclique 29, les données de l'analyse élémentaire et la mesure de la masse moléculaire, permettent d'attribuer la formule brute $C_{35}H_{26}O_3$. Les arguments qui nous ont permis de lui attribuer la structure cyclopropanique 31, sont d'ordre spectroscopique et chimique.

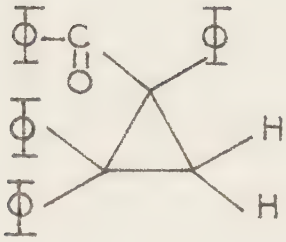
1) Arguments spectroscopiques.

Les deux bandes d'absorption intenses relevées vers 1660 et 1735 cm^{-1} dans le spectre du composé cyclopropanique 31, attestent la présence d'un groupement benzoyloxy et d'un groupement benzoyle. Celui-ci présente un caractère de benzoyle conjugué en accord avec un benzoyle fixé sur un cyclopropane (3).

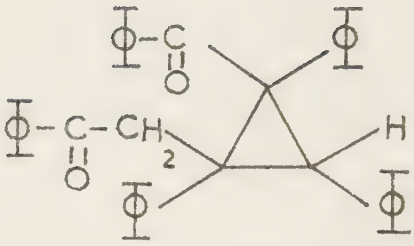
On peut utilement comparer l'absorption U.V. du composé cyclopropanique 31 [λ_{max}, ($\log \varepsilon_{max}$) : 226 nm (4,59), 250 nm (4,20)] avec celle du benzoylcyclopropane 32 [227(4,32), 245(4,13)] (5)



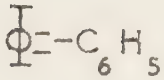
31



32



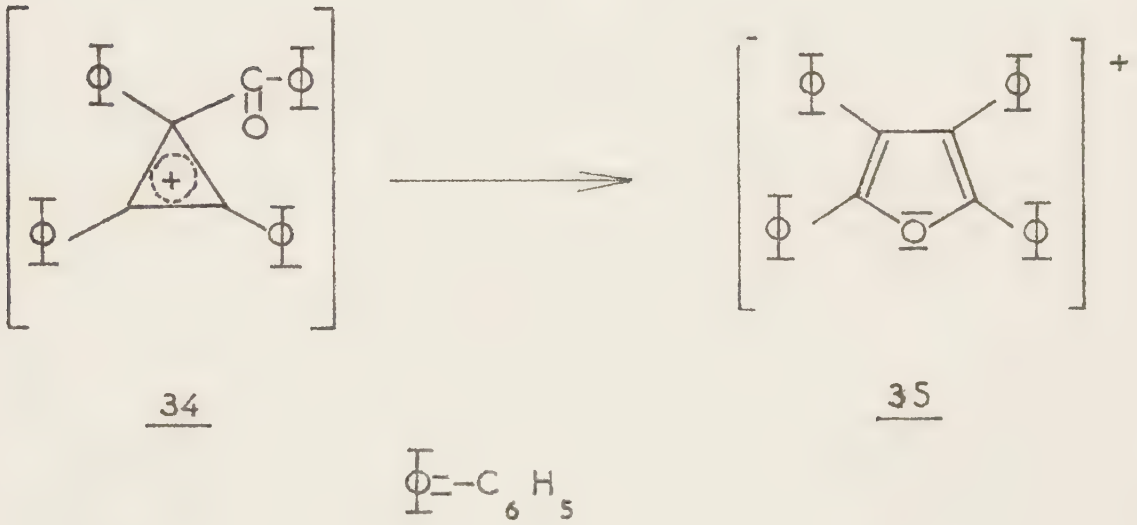
33



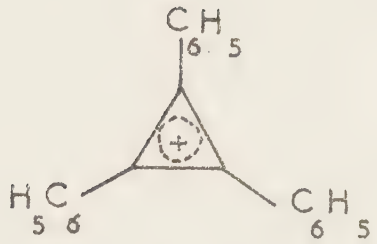
Dans le spectre R.M.N. du composé cyclopropanique 31, on relève, à côté de vingt cinq protons aromatiques entre 7 et 8 ppm, un singulet comptant pour un proton apparaissant à δ = 4,1 ppm. Cette valeur de déplacement chimique est incompatible avec ce que l'on pourrait attendre pour un proton éthylénique ou pour un proton situé sur un carbone oxygéné. Elle écarte également l'hypothèse de la présence d'un proton benzylique en α d'un benzoyle (5). Le déplacement chimique observé (δ = 4,1 ppm) est, en revanche, comparable avec celui (δ = 4,3 ppm) du proton benzylique du dérivé cyclopropanique 33 (3).

Dans le spectre de masse du composé cyclopropanique 31, le pic moléculaire peu intense apparaît à M = 494 u.m. A côté de ce pic, on relève des pics intenses à 105 (C_7H_5O) et à 389 (M - 105), que l'on peut attribuer au départ d'un motif benzoyle (6). Deux autres pics intenses à 122 et 372 (M - 122) correspondent à l'arrachement d'un groupe benzoate (6) et d'un proton.

L'intensité particulière du pic à 372 pourrait s'expliquer par le réarrangement du cation 34, qui provient de la perte d'un groupe benzoyloxy en le cation hétérocyclique 35, qui doit être particulièrement stable (7). Il est à remarquer qu'il s'agit là d'un type de transformation déjà observé, lors de l'irradiation de cétones cyclopropaniques et sur lequel nous reviendrons plus loin.



Enfin, un pic intense à 267, correspond à l'expulsion simultanée des deux fonctions benzoyle et benzoate, et pourrait être attribué à la formation du cation triphényl cyclopropénylium 36 (8) qui doit être relativement stable.

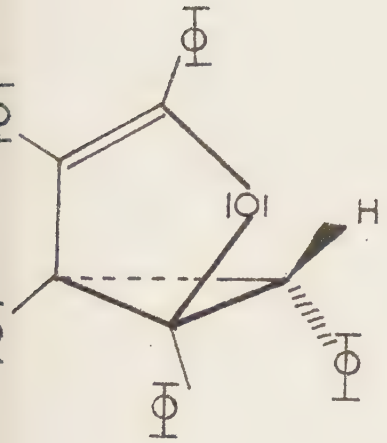


36

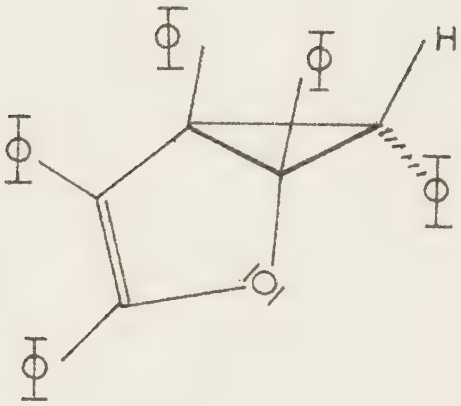
2) Remarque :

Par ailleurs, une comparaison est à effectuer du point de vue de la R.M.N., entre le composé bicyclique 29 et le composé 31. En effet, on note une variation appréciable du déplacement chimique du proton tertiaire, lorsque l'on passe du composé bicyclique 29 (δ = 3,6) au dérivé cyclopropanique 31 (δ = 4,1).

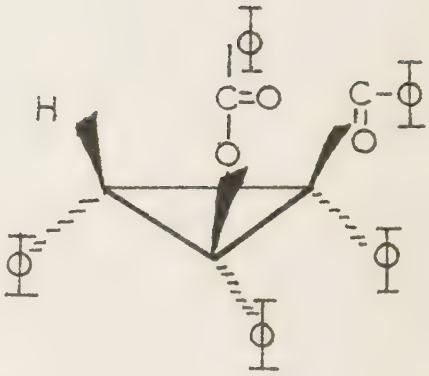
On aurait pu s'attendre à ce que l'oxydation de la double liaison, située en β du proton benzylique, affecte peu le déplacement chimique de celui-ci. En fait, la variation du déplacement chimique observée, provient plus vraisemblablement d'effets à travers l'espace, dont la modification n'est sensible, que si la double liaison est initialement cis par rapport au proton considéré. On est amené, par conséquent, à attribuer au composé bicyclique, la structure 29 A, de préférence à la structure 29B, qui apparaît, par ailleurs, stériquement défavorisée. Cette considération entraîne, pour le proton benzylique et les groupe benzoate et benzoyle du composé 31 , qu'ils soient cis.



29 A



29 B



31

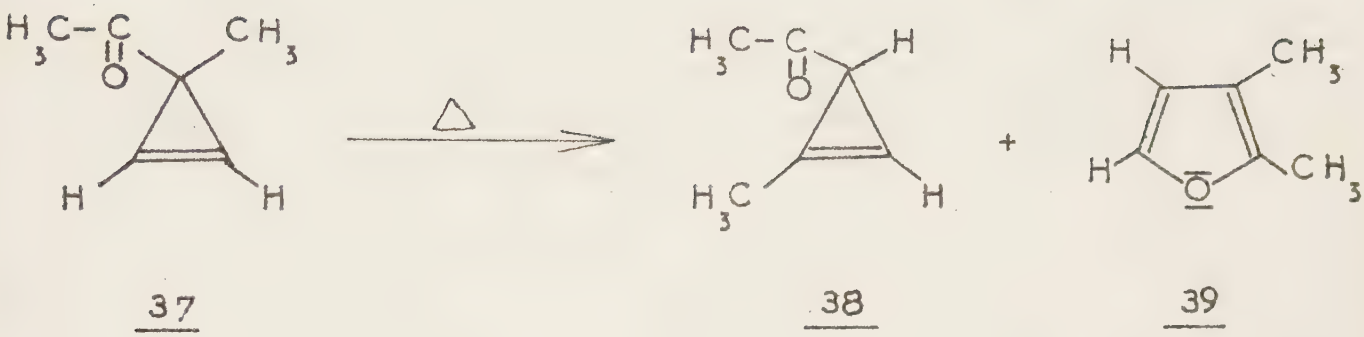
$\Phi = -C_6H_5$

3) Arguments chimiques.

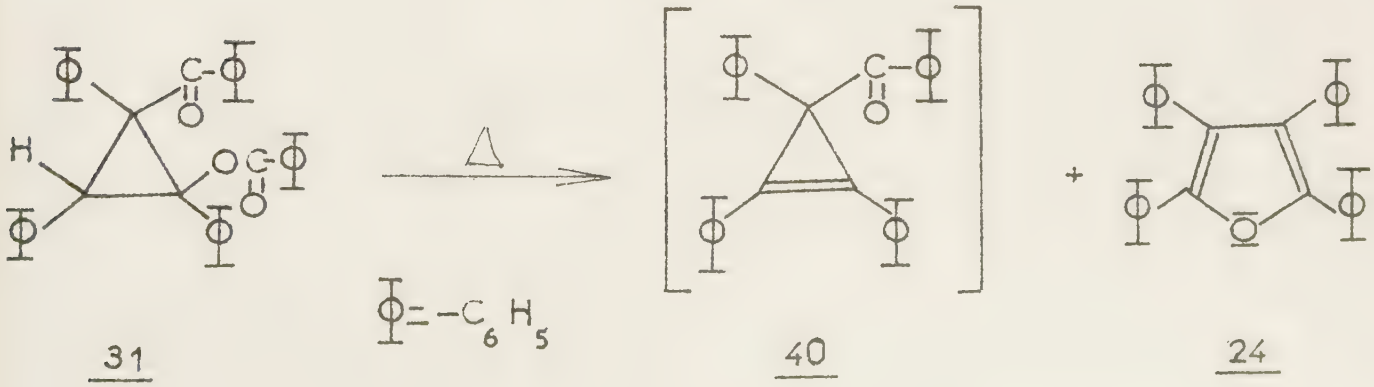
Sous l'action de la chaleur, le dérivé cyclopropanique 31, présente la particularité de se scinder en tétraphényl furanne 24 (60 %) et en acide benzoïque.

Ce résultat n'est pas surprenant, si l'on se réfère, par exemple, aux travaux de Monti et Bertrand (9), qui ont montré que la chaleur isomérise l'acétyl-3 méthyl-3 cyclopropène 37, d'une part en l'acétyl-3 méthyl-1 cyclopropène 38, d'autre part

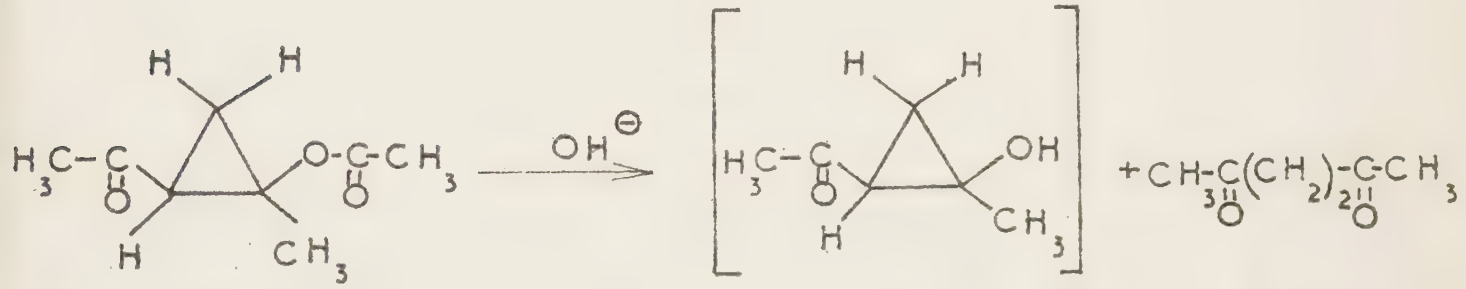
en le diméthyl-2,3 furanne 39.

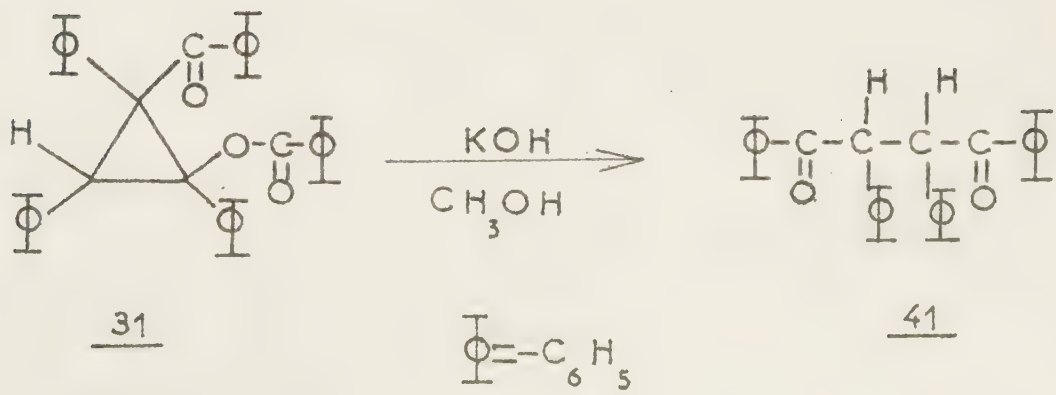


En effet, il a été mentionné précédemment, que dans le composé 31, le proton tertiaire et le groupe benzoate sont probablement en position cis. Par conséquent, ils se trouvent dans une position favorable à une cis élimination. La perte d'acide benzoïque pourrait conduire à la formation du benzoyl cyclopropène 40, non isolable dans les conditions où l'on opère, et susceptible de s'isomériser en le tétraphénylfuranne 24.



Par ailleurs, lorsque le dérivé cyclopropanique 31 est soumis à l'action de la potasse méthylique, il conduit au didésyle 41, isolé sous sa forme habituelle (10). Ce comportement est à rapprocher de celui qu'observe Šorm (11) lors de l'hydrolyse alcaline de l'acétoxy-1 acétyl-2 cyclopropane 42, qui ont conduit à l'acétonylacétone 43. La formation de ce composé s'explique par une saponification du reste ester. Il en résulte le cyclopropanol 44, qui n'est pas isolé, mais se réarrange par rétro-aldolisation en acétonylacétone.

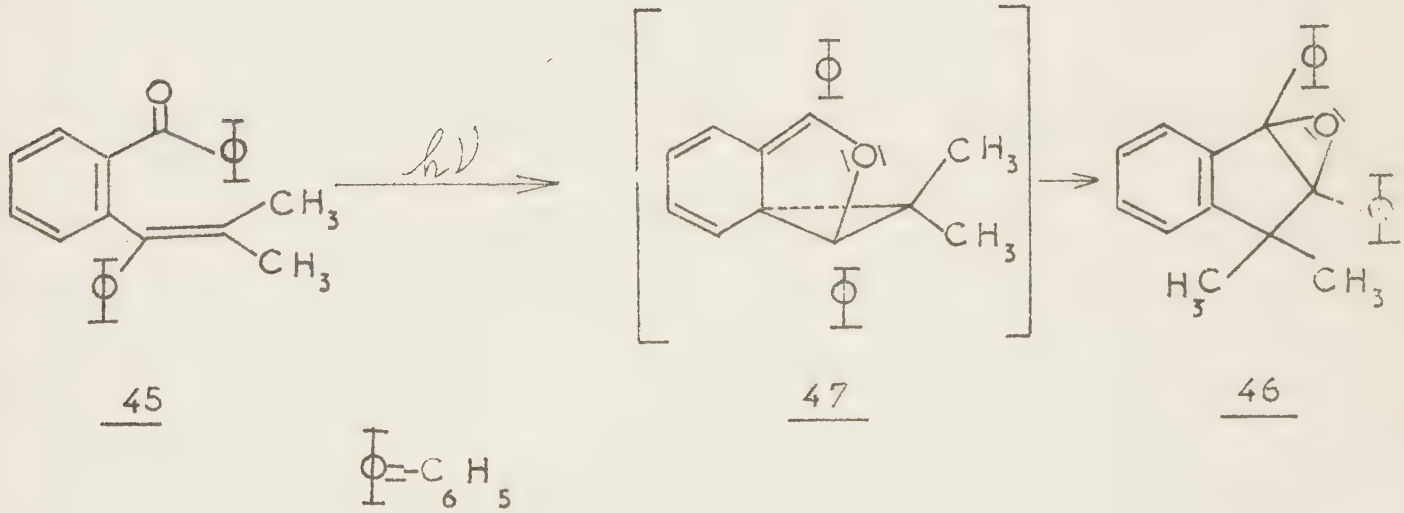




Discussion

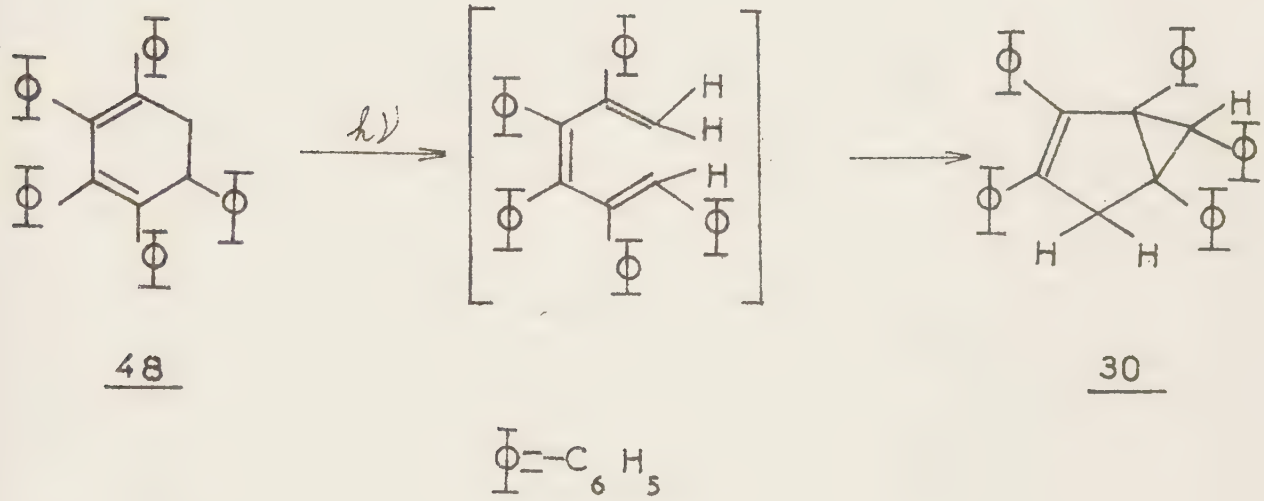
L'isomérisation, sous l'action de la lumière, de la diénone 9c, en le dérivé bicyclique 29, est une réaction photochimique nouvelle. En général, chez ce type de composés, est observée une tautomérie de valence entre la forme α pyrannique et la diénone (12).

Cependant, lors de l'irradiation de l'o-vinyl-benzophénone 45 en l'époxyde 46, une cyclisation analogue a été proposée par Huffman (13). Le composé bicyclique correspondant 47, n'a pas été isolé, mais son intervention explique bien la nature des produits obtenus ultérieurement.



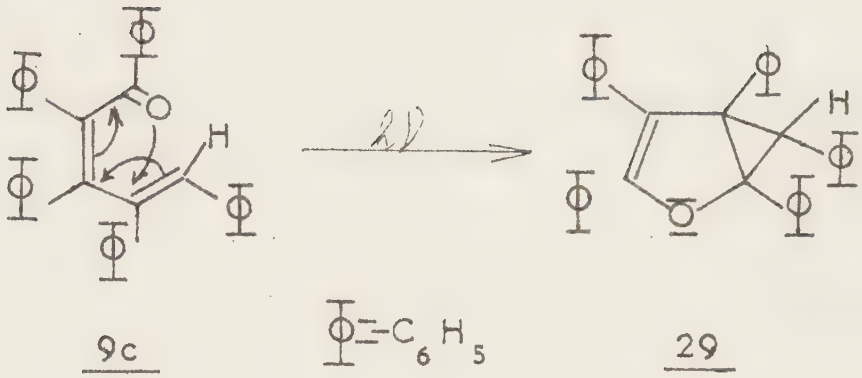
La réaction de cyclisation de la diénone 9c, trouve une étroite analogie avec le réarrangement photochimique des triènes. En effet, postulés comme intermédiaires dans l'irradiation du pentaphényl-1,2,3,4,5 cyclohéxadiène-1,3 ou du dicarbomèthoxy-1,1

cyclohéxadiène, les triènes correspondants se réarrangent comme l'ont observé Evanega et Prinzbach en bicyclo [3,1,0] hexène(3,14). Ainsi, par exemple, le pentaphényl-1,2,3,4,5 cyclohéxadiène-1,3 48 irradié, conduit-il au pentaphényl-1,2,3,4,5,6 bicyclo [3,1,0] héxène-2 30.



48 30

On peut admettre un mécanisme concerté du même type que celui qui a été invoqué dans le cas des isomérisations des triènes, pour expliquer l'isomérisation de la diénone 9c en le composé bicyclique 29.



Il est à remarquer, qu'il n'a pas été possible de préciser la nature des états excités. En effet, on pouvait envisager la mise en évidence d'état triplet, par irradiation sensibilisée à la benzophénone de la diénone 9c. En fait, le recouvrement des spectres d'absorption de la diénone 9c et du sensibilisateur éventuel, aurait rendu peu significatif un tel essai.

L'étude du mécanisme de cette réaction, ainsi que celle des autres processus de réarrangement de la diénone 9c et du composé bicyclique 29, sont en cours d'étude au Laboratoire.

PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE IV*

Irradiation de la pentaphényl-1,2,3,4,5 pentadiène one-1 9c dans le deutériochloroforme.

Une solution de 0,050 g de diénone 9c dans 0,6 ml de $CDCl_3$ (solution jaune pâle est introduite dans un tube de pyrex - type tube de R.M.N.). Après avoir purgé la solution, cinq minutes, par de l'azote "R" passé sur du cuivre porté à 600°, le tube est plongé dans un Dewar non argenté, contenant un mélange chloroforme carboglace. On maintient la température vers - 30, - 40°. On irradie avec une lampe SP 500 "Philips" quinze minutes. Lorsque le produit de départ a totalement disparu, on évapore la solution d'irradiation à sec, puis chromatographie sur plaque préparative de 1 mm (gel de silice "MERCK").

Elution (benzène) : on isole, après lavages à l'éthanol :

- 0,0136 g cristaux jaune pâle $F_{inst.}$: 168-170° (26 %) identifié par spectre I.R., avec un échantillon authentique au pentaphénylcyclopentadiénol (1).
- 0,008 g cristaux jaunes $F_{inst.}$: 130-140° (15 %), identifié avec un échantillon authentique par spectre I.R. et fusion en mélange au chlorure de pentaphénylcyclopentadiène (15).

Irradiation du pentaphénylcyclopentadiénol 12c, dans le chloroforme.

Dans une fiole en verre de 50 ml, on dissout 0,2 g de pentaphénylcyclopentadiénol dans 30 ml de chloroforme, préalablement lavé à l'eau, puis séché sur Cl_2Ca. On irradie, après avoir purgé à l'azote, cette solution jaune pâle, avec une lampe SP 500. Au bout de deux heures quinze, la solution est devenue jaune orangé. On extrait à l'éther, lave à l'eau, puis avec une solution

* Cf. Chapitre III, p. 59

de bicarbonate de sodium à 10 %. La solution éthérée, lavée à l'eau, est séchée sur SO_4Mg. Après évaporation, on recueille, après lavage à l'acide acétique :

- 0,069 g de cristaux jaunes $F_{inst.}$: 140°, puis recristallisation sur le bloc, $F_{inst.}$: 162-164° (33 %), identifiés avec un échantillon authentique de chlorure de pentaphénylcyclopentadiène (15).

Irradiation de la pentaphényl-1,2,3,4,5 pentadiène-one 1 9c dans le benzène.

Dans une fiole à irradier en verre de 20 ml, on dissout 0,1 g de diénone 9c dans 13 ml de benzène pur pour spectroscopie "MERCK" (solution jaune pâle). Celle-ci, purgée vingt minutes avec de l'azote "R", passé sur du cuivre porté à 600°, est irradiée avec une lampe SP 500. La réaction a été suivie par chromatographie en couches minces. Au bout de dix heures environ, la réaction est terminée. La solution jaune orangé est chromatographiée sur plaque préparative de 1 mm (gel de silice "MERCK").

Après élution au benzène, on isole :

- 0,049 g du composé bicyclique 29 cristaux incolores, $F_{inst.}$: 150-154° (déc), après recristallisation dans l'éthanol à 20 % de cyclohexane, $F_{inst.}$: 178-180° (déc) (50 %).
- 0,005 g de cristaux incolores, $F_{inst.}$: 160-170° identifiés par spectre I.R. avec un échantillon authentique de la diénone 9c (5 %).

PENTAPHENYL-1,3,4,5,6 OXA-2 BICYCLO [3,1,0] HEXENE-3 29

- Analyse : $C_{35}H_{26}O$ Cal (%) : C 90,87 H 5,67
  Tr : 90,9 5,6

- spectre I.R. (KBr) : bandes à 1645 cm^{-1} (ν éther d'énol).
  1600 - 1580 - 1495 - 1445 cm^{-1}.
- spectre U.V. (éther) : λ_{max}, nm, (log ε_{max}) : 225 (4,48) - 255 (4) - 305 (3,88).
- spectre de R.M.N. : multiplet (25H) de 6,6 à 7,7 ppm (protons aromatiques)
  $CDCl_3$
  singulet (1H) , 3,6 ppm (proton tertiaire).
- Masse moléculaire (spectrographie de masse) Cal : 462,56 Tr : 462

Propriétés chimiques du composé bicyclique 29:

Isomérisation thermique du pentaphényl-1,3,4,5,6 oxa-2 bicyclo [3,1,0] hexène-3 31:

Dans un tube de pyrex, on introduit 0,021 g du composé bicyclique. On scelle sous un vide de 1 mm de mercure. On chauffe au bain métallique à 180°-190°. Un liquide jaune apparaît. Après refroidissement, on ajoute quelques gouttes d'éther, un produit incolore cristallise. Après lavage avec un mélange d'éther isopropylique et d'éther de pétrole 30-60 (1-1), on recueille :

- 0,012 g d'un produit : cristaux incolores, $F_{inst.}$: 160° puis recristallisation sur le bloc et $F_{inst.}$: 190-192° (déc) (64 %), qui, après purification, a été identifié par spectre I.R., avec un échantillon authentique de la diénone 9c.

Ozonolyse du pentaphényl-1,3,4,5,6 oxa-2 bicyclo [3,1,0] hexène-3 29:

On fait barboter de l'oxygène contenant 3,9 % d'ozone, dans une solution de 0,1 g de composé bicyclique dans 15 ml de chlorure de méthylène, en présence de 0,03 ml de pyridine. On refroidit avec un mélange carboglace méthanol à -70 -75°. Au bout de trois heures, la solution jaune qui s'est formée, est extraite à l'éther, puis lavée à l'eau. Après séchage de la phase organique

et évaporation, on recueille, après plusieurs élutions (benzène à 40 % de cyclohexane), sur plaque préparative de 1 mm (gel de silice "MERCK") :

- 0,011 g (10 %) de benzoyl benzoate cyclopropane 31, $F_{inst.}$: 188-190°.

BENZOYL-1 BENZOYLOXY-2 TRIPHENYL-1,2,3 CYCLOPROPANE 31 :

- Analyse (éthanol) : $C_{35}H_{26}O_3$ Cal (%) : C 84,99 H 5,29
  Tr : 84,7 5,2
- Masse moléculaire : Cal : 494,55 Tr : 494
  (spectrographie de masse)
- Spectre I.R. (KBr) : bandes à 1740 cm^{-1} (ν Φ-C(=O)-O-), 1660 (ν Φ-C(=O)-)
  1600 - 1580 - 1500 cm^{-1}
- Spectre U.V. (éther) : λ_{max}, nm (log ε_{max}) : 225 (4,59) - 255 (4,16) - 285 (3,56) - 330 (2,56).
- Spectre de R.M.N. : multiplet (25H) de 7 à 8 ppm (protons aromatiques)
  CCl_4
  singulet (1H) 4,04 ppm (proton tertiaire)

Action de la potasse méthylique sur le benzoyl-1 benzoate-2 triphényl-1,2,3 cyclopropane 31.

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, on dissout 0,062 g du composé 31 dans 5 ml de tétrahydrofuranne anhydre (solution incolore). On ajoute 10 ml de potasse méthylique 3N. On porte au reflux trente minutes. La solution orangée rouge ainsi obtenue, est extraite à l'éther, lavée à l'eau et séchée. Après évaporation, on recueille, après chromatographie sur plaque préparative de 1 mm (gel de silice "MERCK") élution (benzène à 30 % de cyclohexane : 0,032 g cristaux incolores, $F_{inst.}$: 150-160 (65 %),

identifiés par spectre I.R. avec un échantillon authentique de didésyle (10).

Thermolyse du benzoylbenzoate cyclopropane 31.

Dans un tube, on introduit 0,031 g de benzoyl benzoate cyclopropane 31 et chauffe à la fusion. Il se dépose, sur les parois froides du tube, des cristaux incolores $F_{inst.}$: 110°, identifiés par fusion en mélange à l'acide benzoïque. Le culot résineux est chromatographié sur plaques préparatives de 1 mm (gel de silice). On recueille élution (cyclohexane) 0,013 g de cristaux incolores $F_{inst.}$: 168-170°, R^{dt} (60 %), identifiés avec un échantillon authentique de tétraphénylfuranne 24, par fusion en mélange et spectre I.R.

Action des acides sur le benzoylbenzoate cyclopropane 31.

Dans un ballon de 20 cm^3, surmonté d'un réfrigérant ascendant, on dissout 0,043 g de benzoyl benzoate cyclopropane 31, dans un mélange de 7,5 ml de méthanol et 1 ml de benzène. A cette solution, on ajoute 0,1 ml d'acide chlorhydrique 0,1 N et porte au reflux un quart d'heure. Après refroidissement, on ajoute de l'eau et extrait à l'éther. La phase organique est lavée avec une solution de bicarbonate de sodium à 10 %. Après lavage à l'eau et séchage, on évapore à sec. La résine obtenue chromatographiée sur plaques préparatives de 1 mm (gel de silice), conduit, par élution, au cyclohexane à 0,013 g de tétraphénylfuranne 24, R^{dt} (43 %) identifié par spectre I.R. et fusion en mélange.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

(1) - K. ZIEGLER, B. SCHNELL. Liebigs Annalen, 445, 266 (1925).

(2) - P. BLADOw, W. MC. KEEKIN, J. Chem. Soc., 3504 (1961).

(3) - R. EVANEGA, W. BERGMANN, J. ENGLISH Jr., J. org. chem., 27, 13 (1962).

(4) - C.H. DEPUY, F.W. BREITBEIL, K.R. DEBRUIN, J. Am. Chem. Soc., 88, 3347 (1966).

(5) - D.W. BOYKIN, E. LUTZ, J. Am. Chem. Soc., 86, 5046 (1964).

(6) - S. HUNECK, C. DJERASSI, D. BECHER, M. BARBER, H. VON ARDENNE, K. STEINFELDER, R. TÜMMLER, Tetrahedron, 24, 2707 (1968).

(7) - C. MERCIER, Bull. Soc. Chim., p. 4545 (1969).

(8) - N.C. DENO, Progress in Physical organic Chemistry, (1964),p.148.

(9) - H. MONTI, M. BERTRAND, Tetrahedron Letters, 16, 1235 (1969).

(10) - E. KNOEVENAGEL, Chem. Ber., 21, 1355 (1888).

(11) - J. NOVACK, J. RATUSKY, V. ŠNEBERG, F. ŠORM, Chem. Listg, 51, 479 (1957).

(12) - G. BÜCHI, N.C. YANG, J. Am. Chem. Soc., 79, 2318 (1957).

(13) - K.R. HUFFMAN, E.F. ULMAN, J. Am. Chem. Soc., 89, 5629 (1967).

(14) - H. PRINZBACH, H. HAGEMANN, J.H. HARTENSTEIN, R. KITZING, Chem. Ber., 98, 2201 (1965).

(15) - J. AUBRY, Thèse, (Paris), (1957).

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"Photodécarboxylations"

Vu et approuvé

Paris, le 19 Mai 1970

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

Marc. ZAMANSKY

Vu
et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

Robert MALLET